

universidade estadual de campinas
instituto de física "gleb wataghin"

ressonância de spin
em ligas metálicas diluídas

sergio galvão coutinho

tese apresentada ao instituto
de física "gleb wataghin" co-
mo parte dos pré-requisitos
para a obtenção do título de
mestre em ciências.

prof. dr. roberto luzzi
orientador

fevereiro de 1974

Índice

Página

Resumo

Organização da Dissertação

Capítulo I - Tópicos sobre momentos magnéticos localiza-

dos	1
i) Primeiras idéias	1
ii) Aspectos experimentais	3
iii) O modelo de Anderson	6
iv) A transformação de Schrieffer Wolff	14

Capítulo II - Ressonância de spin em ligas metálicas di-

luidas	20
i) A técnica de transmissão em E.P.R.	20
ii) Ressonância de spin de elétrons de condução	29
iii) Ressonância de spin em ligas diluídas de metal de transição	36
a) Teorias fenomenológicas	36
b) Teorias microscópicas	50
c) Cálculo dos tempos de relaxação cruzados	62

Conclusões 69

Bibliografia 72

Referências 73

Apêndices 78

Resumo

É apresentado um estudo sobre a ressonância de spin em metais e ligas metálicas diluídas de metais de transição. São propostas equações fenomenológicas do movimento para a magnetização, que reproduzem os resultados obtidos de cálculo mecânico-quânticos. Tais equações satisfazem a todos os requisitos físicos exigidos e permitem melhor visualização dos processos de relaxação. Completa-se o trabalho com cálculos mecânico-quânticos, dentro do modelo de Anderson, das equações de movimento da magnetização que permitem reobter a equação secular para as ressonâncias e relacionar os parâmetros fenomenológicos com as propriedades microscópicas do sistema. São também calculados usando-se a técnica das funções de Green termodinâmicas os tempos de relaxação cruzados dos dois subsistemas de spin dos elétrons itinerantes e elétrons localizados.

Organização da dissertação

As propriedades magnéticas de um metal dependem da presença das impurezas magnéticas. O critério para se classificar a impureza em magnética ou não magnética depende de como o spin dos eletrons localizados nos orbitais dos átomos impurezas interagem com o mar de eletrons da matriz metálica. Ao apresentarmos um estudo sobre a ressonância de spin (E.P.R) nas ligas metálicas diluídas dedicaremos o capítulo I ao estudo de tópicos sobre esses momentos magnéticos localizados. Depois de um breve histórico e descrição das características experimentais que indicam a presença dos momentos magnéticos localizados, faremos um resumo (item iii) do modelo de Anderson, que é um tratamento microscópico sofisticado no qual estão baseadas as principais teorias sobre os momentos magnéticos localizados. Além disso apresentaremos no item iv a transformação canonica de Schrieffer-Wolff para o hamiltoniano de Anderson, que nos será de grande utilidade quando tratarmos o problema do ponto de vista microscópico.

O capítulo II é composto de quatro itens onde no primeiro fazemos uma descrição da técnica de transmissão para ressonância de spin (T.C.E.S.R) ressaltando suas vantagens e mostrando como o campo magnético detectavel está relacionado com a magnetização da amostra. No segundo item estudamos a ressonância de spin com técnica a transmissão para o caso ideal de um metal puro através de equações macroscópicas apropriadas. O terceiro item é inteiramente dedicado ao estudo macroscópico da ressonância de

spin para uma liga metálica diluída com impurezas de metais de transição onde nosso interesse é maior. Propomos um modelo fenomenológico que satisfaz a todos os requisitos físicos exigidos e concorda com os resultados já obtidos em teorias microscópicas. No quarto e último item abordamos microscopicamente o problema descrevendo sucintamente as principais teorias existentes e reobtemos com a técnica das funções de Green de Bogoliubov-Tyablikov os resultados encontrados usando-se outras técnicas. Também com a técnica das funções de Green calculamos os tempos de relaxação cruzados entre os dois subsistemas interagentes de spins itinerantes e spins localizados.

Em seguida apresentamos as nossas conclusões, a bibliografia utilizada assim como as referências e um apêndice das principais passagens matemáticas presentes nos cálculos. O excelente trabalho de datilografia é do Sr. William Kalaf (Instituto de Química, Unicamp), a quem somos gratos pelo empenho dispendido.

Agradecemos também ao apoio dado a esse trabalho pelo Conselho Nacional de Pesquisas (C.N.P._q), Universidade Federal de Pernambuco (U.F.Pe) e Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Capítulo I

TÓPICOS SOBRE MOMENTOS MAGNÉTICOS LOCALIZADOS

1) Primeiras idéias sobre os momentos magnéticos localizados.

No problema geral do magnetismo em metais, os momentos magnéticos localizados em metais tem sido recentemente objeto de particular interesse e controversia. O estudo de alguns aspectos e propriedades magnéticas das ligas diluídas, cuja matriz é um metal de transição paramagnético (Cu, Ag, Au,...) e cujas impurezas são também metais de transição (Mn, Cr, Fe,...), é o que faremos neste trabalho.

Historicamente é difícil saber quem foi o primeiro a se dedicar ao estudo das impurezas magnéticas. O mais antigo trabalho tratando o spin como impureza magnética é o de L. Heel ⁽¹⁾ (1932). Ainda na década de 30 anotamos um estudo sobre impurezas em metais realizado por Mott e Jones ⁽²⁾ (1936), utilizando o modelo dito de "bandas rígidas". Estudos experimentais de ressonância magnética em ligas diluídas foram realizados por Bloembergen e Rowland ⁽³⁾ (1953). A ressonância paramagnética eletrônica (E. P.R.) em ligas diluídas (CuMn) foi pela primeira vez realizada por Owen et al ⁽⁴⁾ (1956). Todavia o trabalho mais importante do ponto de vista teórico foi o desenvolvido por Friedel e colaboradores em varios artigos ⁽⁵⁻⁷⁾. Vale a pena ressaltar que eles observaram que a largura das bandas dos estados de eletrons livres no metal eram de tal modo alargadas que as energias dos ni-

veis das impurezas poderiam estar encobertas pela banda de condução de modo que os estados das impurezas poderiam não estar realmente localizados. Friedel introduziu o conceito de estado virtual ou estados-d ligados, que é um estado fortemente misturado com estados de eletrons livres do continuo. Posteriormente, faremos considerações mais detalhadas a respeito desses estados virtuais, quando analisarmos a validade do modelo de Anderson (item (ii) cap. I).

A partir de então muitos trabalhos teóricos e experimentais se sucederam com o desenvolvimento das idéias de Friedel e com o aparecimento de técnicas experimentais mais sofisticadas, como exporemos mais tarde. Entre outros estão, o modelo fenomenológico de Hasegawa ⁽⁸⁾ (1959) que descreveremos no cap. II, a teoria microscópica de Anderson ⁽⁹⁾ (1961) que será apresentado no item iii) deste capítulo, o trabalho de Wolff ⁽¹⁰⁾ (1961) confirmando os resultados de Anderson, a transformação canônica de Schrieffer-Wolff ⁽¹¹⁾ (1966) proposta para o hamiltoniano de Anderson estudada no item iv deste capítulo, o modelo fenomenológico de Cottet et al ⁽¹²⁾ (1968) também apresentado no Cap. II, o trabalho de Caroli et al ⁽¹³⁾ (1969), os resultados experimentais obtidos por Shanabarger ⁽¹⁴⁾ (1970) que mostraremos ainda neste capítulo, e a teoria microscópica de Sasada e Hasegawa ⁽¹⁵⁾ (1971).

ii) Aspectos experimentais das ligas diluídas.

As ligas diluídas de metais nobres com impurezas de metais de transição apresentam propriedades magnéticas características, que não estão totalmente explicadas. Todavia, tanto a teoria como a experiência concordam que a perturbação causada pelas impurezas sobre os elétrons de condução localiza-se nas vizinhanças das impurezas ⁽¹⁶⁾. Tais propriedades que experimentalmente foram pela primeira vez observadas por Owem et al ⁽⁴⁾, são as seguintes:

1. A susceptibilidade magnética χ depende fortemente da temperatura na forma da lei de Curie, $\chi = C/T$, com discrepâncias a muito baixas temperaturas. Este comportamento é de caráter geral embora existam exceções onde se observa uma fraca dependência com a temperatura descrita fenomenologicamente com uma lei tipo Curie-Weiss, $\chi = C/(T-\theta)$, onde $\theta > 0$ pode ser grande e independente da concentração de impurezas. O fato de θ ser independente da concentração indica que as interações entre as impurezas não influem no problema, e que o comportamento seria resultante da interação isolada de cada impureza com o mar de elétrons. Em verdade, se examinarmos o comportamento geral de χ precisamente, veremos que é necessário um valor finito de θ pequeno para reobtermos os resultados experimentais, (por exemplo em CuFe e CuMn).

2. As ligas diluídas apresentam um mínimo na resistividade como função da temperatura. A temperatura do ponto de míni-

mo varia pouco com a concentração, indicando também que o fenômeno não depende da interação entre as impurezas. Um exemplo típico desse fenômeno está mostrado na figura (I.1) abaixo:

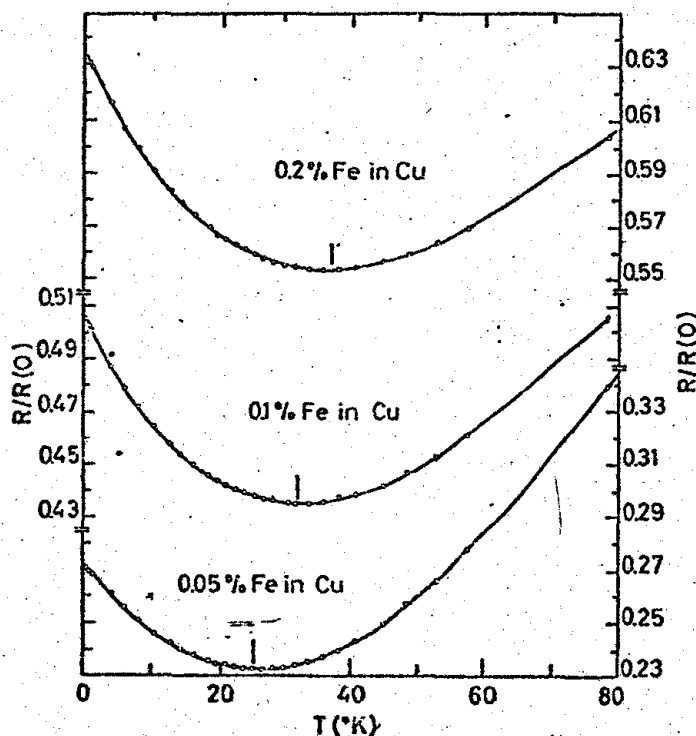


FIG. 1. The resistance as a function of temperature for Cu with 0.05, 0.1, and 0.2% Fe as impurity. The resistance minimum phenomenon is clearly evident. [From J. P. Franck, F. D. Manchester, and D. L. Martin, *Proc. Roy. Soc. (London)* A263, 494 (1961).]

Este efeito só recentemente foi explicado por Kondo.

3. Outras evidências da existência de interação entre os spins dos elétrons de condução e localizados tem sido obtidas da análise de dados de espectroscopia Mössbauer e NMR.

Todos os dados experimentais sugerem fortemente que se tem formação de momentos magnéticos localizados de longa vida

media e fortes correlações entre estes spins e o gás de eletrons da matriz.

iii) O modelo de Anderson.

O modelo microscópico para a descrição dos momentos magnéticos localizados, devido a Anderson ⁽⁹⁾ é segundo suas próprias palavras ⁽¹⁶⁾, "uma formulação matemática e uma extensão das ideias de Friedel", conquanto está fundamentado no conceito de estado ligado virtual.

Em essência o que Anderson fez foi calcular autoconsistentemente em que condições os momentos magnéticos localizados existem. O princípio do método é o seguinte: Considerando que os momentos localizados existem, significa que um estado ϕ_d com spin para cima, da camada-d do átomo-impureza está preenchido enquanto que o com spin para baixo está vazio. Se incluirmos a energia repulsiva entre esses dois estados dentro da camada-d no campo de Hartree, um elétron com spin para baixo sentirá a repulsão do elétron com spin para cima extra, enquanto que um elétron com spin para cima não sentirá essa repulsão desde que eles não podem ter auto-energia de intercâmbio. Assim, se a energia não perturbada dos estados com spin para cima está a uma distância E abaixo da superfície de Fermi, a energia dos estados localizados com spin para baixo estará a uma distância $-E+U$, onde U é a interação repulsiva entre os elétrons no orbital-d. Naturalmente este nível está acima do nível de Fermi, desde que consideramos tal estado vazio.

Noutro trabalho ⁽¹⁷⁾, Anderson mostrou que mistura covalente de estados de elétrons livres com estados-d reduz o número

de estados com spin para cima e aumenta o de spins para baixo. Isto reduz a diferença U de energia entre esses dois estados. Se esta interação reduzir muito esta diferença U , o sistema entra em colapso cooperativamente e torna-se completamente instável, e então não é mais possível manter-se os momentos localizados. Mais tarde analisaremos em que condições isso pode ocorrer.

O hamiltoniano de Anderson no formalismo de 2a. quantização tem a forma

$$\begin{aligned}
 H_A = & \sum_{k\sigma} \epsilon_k C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + \sum_{j\sigma} E d_{j\sigma}^+ d_{j\sigma} + \\
 & + \sum_j U d_{j\uparrow}^+ d_{j\uparrow} d_{j\downarrow}^+ d_{j\downarrow} + \sum_{k\sigma j} V_{dk} (C_{k\sigma}^+ d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^+ C_{k\sigma})
 \end{aligned}
 \tag{I.1}$$

O primeiro termo é a energia não perturbada do sistema de eletrons livres, onde ϵ_k é a energia de um estado de eletron livre com momentum k , $C_{k\sigma}^+$ e $C_{k\sigma}$ são os operadores de criação e aniquilação desses estados com spin σ .

O segundo termo é a energia não perturbada dos eletrons nos estados-d do átomo de impureza, onde o índice j enumera todos os átomos-impurezas, E é a energia do eletron livre nesse es-

tado, $d_{j\sigma}^+$ e $d_{j\sigma}$ são também operadores de criação e aniquilação desses estados.

O terceiro termo é correspondente à energia repulsiva entre os eletrons do orbital d do átomo de impureza, onde U é a integral de correlação coulombiana entre os eletrons de spin opostos localizados sobre o orbital d, e é dada por:

$$U = \int |\phi_d(\vec{r}_1)|^2 |\phi_d(\vec{r}_2)|^2 e^2 / |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.2)$$

O quarto e último termo é devido à interação s-d^(*) e é o termo essencial para o modelo de Anderson, sendo resultado da hibridização entre os estados do sistema de eletrons de condução e do sistema de eletrons localizados. Como já dissemos antes esta interação reduz o numero de eletrons com spin para cima e aumento o de spin para baixo, alargando o estado localizado num estado virtual.

A integral de correlação V_{dk} entre esses estados pode ser escrita em termos das funções de onda ϕ_d dos orbitais localizados e das funções de Wannier $a(\vec{r}-\vec{R}_n)$ pertencentes à banda de

(*) Este tipo de interação s-d é puramente uma energia a um-eletron, inteiramente diferente da interação de intercambio s-d que aparece numa teoria tipo Zener.

condução, isto é,

$$V_{dk} = \frac{1}{\sqrt{N}} \int \phi_d^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}_{HF}(\mathbf{r}) \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (I.3)$$

Geralmente as funções ϕ_d tem simetria diferente das funções de Wannier dos eletrons s, de modo que sobre o átomo os elementos de matriz se anulam, mas não há razão para que sejam nulos na vizinhança do átomo, e podem ser estimados da ordem de 2-3 eV. ou mais ⁽⁹⁾.

Todavia Anderson utiliza uma expressão simplificada para V_{dk} considerando que os elementos de matriz medios quadraticos, calculados sobre uma superfície de energia ϵ_k constante, não variam muito com k.

Outras interações foram omitidas no hamiltoniano de Anderson, como a correlação entre os eletrons de condução mesmo do tipo d, desde que estes são mais fortemente blindados que os localizados sendo a integral de correlação da ordem 2-3 eV, enquanto que $U \sim 10$ eV. As interações spin-orbita e orbita-orbita que dão muito mais detalhes sobre a estrutura atômica também foram desprezadas, assim como os campos elétricos cristalinos que não influem no campo cristalino de separação dos orbitais d ⁽¹⁸⁾.

Observemos ainda que Anderson trata as impurezas como um orbital-d extra localizado num mar de eletrons. Apesar de no hamiltoniano (I.1) o segundo termo não incluir a degenerencia

dos orbitais $d^{(*)}$, isto pode ser facilmente incluído como expõe Anderson no apêndice do seu trabalho (9).

O hamiltoniano de Anderson é tratado inteiramente na aproximação de Hatree-Fock. Além disso, ao invés de se utilizar o conjunto completo de autovetores $\{|n\rangle\}$ do sistema eletrons de condução mais eletrons localizados dados por:

$$|n\rangle = \sum_k \langle k|n\rangle |k\rangle + \sum_j \langle j|n\rangle |j\rangle \quad (\text{I.4})$$

onde $|k\rangle$ e $|j\rangle$ são os autovetores dos subsistemas de eletrons itinerantes tipo s e de eletrons localizados tipo d, respectivamente, usa-se o conjunto $\{|k\rangle; |j\rangle\}$ mais conveniente para tratar o problema embora neste caso o hamiltoniano de Anderson na aproximação de Hatree-Fock não é diagonal, sendo os elementos de matriz $\langle k|H_{\text{HF}}|j\rangle \equiv V_{kd} \neq 0$.

A expressão para a densidade de estados-d obtida pelo modelo de Anderson é dada por

$$\rho_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\epsilon - E_{\sigma})^2 + \Delta^2} \quad (\text{I.5})$$

(*) Observe que a soma \sum_j estende-se sobre todas as impurezas.

onde

$$E_\sigma = E + U \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle \quad e$$

$$\Delta = \pi \langle V^2 \rangle \rho_s(\epsilon)$$

O parâmetro Δ é a meia largura do estado virtual onde $\rho_s(\epsilon)$ é a densidade de estados dos elétrons de condução com energia ϵ . A figura (I.2), fotocopiada diretamente do artigo de Anderson ⁽⁹⁾, é o gráfico da densidade de estados-d.

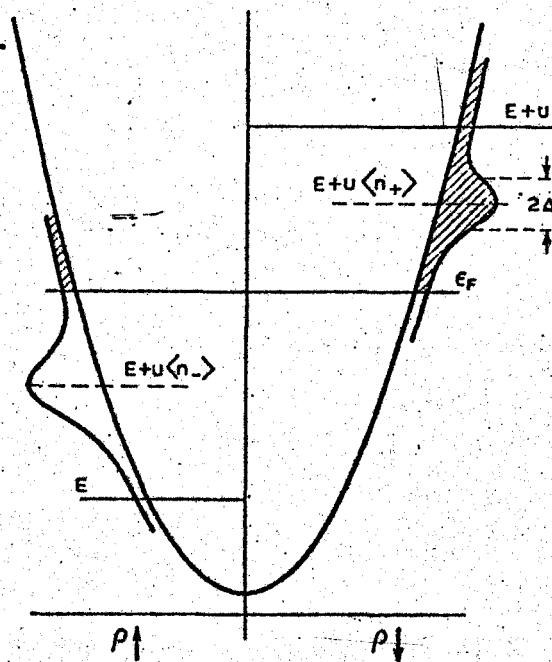


FIG. 2. Density of state distributions in a magnetic case. The "humps" at $E+U\langle n_- \rangle$ and $E+U\langle n_+ \rangle$ are the virtual d "levels" of width 2Δ , for up and down spins, respectively. The numbers of electrons $\langle n_+ \rangle$ and $\langle n_- \rangle$ occupying them are to be computed from the area of the unshaded portion, below the Fermi surface.

A expressão para $\langle n_{d+} \rangle$ e $\langle n_{d-} \rangle$ podem ser obtidas a partir de (I.5) e com elas pode-se estudar para que intervalos de valores dos parâmetros os momentos magnéticos existem. Estas funções podem ser expressas em função de 2 parâmetros adimensionais,

$$y = U/\Delta \quad (I.6)$$

que é a relação entre a integral coulombiana (I.2) e a meia largura do estado virtual, e

$$x = (E_F - E)/U \quad (I.7)$$

que nos dá a posição dos níveis separados d em relação ao nível de Fermi.

A análise da existência dos momentos em relação a esses parâmetros está bem apresentada pelo proprio Anderson ⁽⁹⁾ e nos limitaremos a fotocopiar o gráfico de $\langle n_{d+} \rangle$ e $\langle n_{d-} \rangle$ em função de π/y para dois valores típicos de x , como mostra a Figura (I.3).

Observamos então que, somente para valores de π/y pequenos é que será possível a existência dos momentos localizados. Isto significa que V_{dk} deve ser muito menor que U .

Em vista disso, Schrieffer e Wolff ⁽¹¹⁾ analisando o modelo de Anderson no intervalo dos parâmetros mais propício à existência dos momentos magnéticos localizados e diante da impossibilidade de tratar o termo de hibridização como perturbação desde que denominadores $(\epsilon_k - \epsilon_k')$ ≈ 0 aparecem nos termos de quarta ordem em V em diante, propuseram uma transformação canonica para o

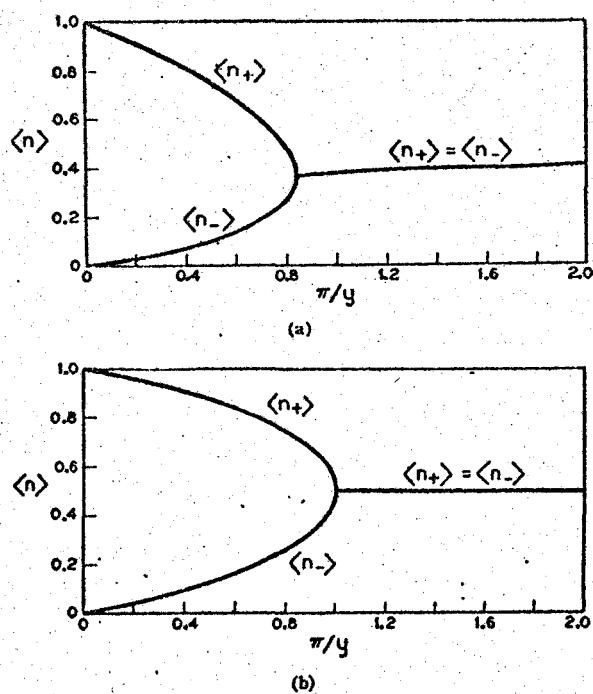


FIG. 5. Two typical plots of $\langle n_{+} \rangle$ and $\langle n_{-} \rangle$ as a function of $\pi/y = \pi\Delta/U$. $\langle n_{+} \rangle - \langle n_{-} \rangle$ gives the net number of spins, and vanishes at the transition y_c for the given x . (a) $x = \frac{1}{2}$; (b) $x = \frac{1}{4}$.

Figura I.3

hamiltoniano de Anderson que descreveremos brevemente no próximo item.

iv) A transformação de Schrieffer-Wolff.

A transformação canonica para o hamiltoniano de Anderson proposta por Schrieffer e Wolff ⁽¹¹⁾, leva-o para uma forma semelhante ao termo de intercâmbio s-d usado por Kondo ⁽¹⁹⁾. Desde que o efeito Kondo aparentemente nos leva a uma condensação em que uma polarização de spins dos eletrons de condução localizada compensa o momento da impureza, a baixas temperaturas, Schrieffer e Wolff concluem que no modelo de Anderson não há momentos magnéticos localizados no zero absoluto de temperatura. Para temperaturas acima da temperatura de condensação os momentos magnéticos das impurezas presumivelmente libertam-se da nuvem de polarização dos eletrons de condução, e então os momentos localizados aparecem.

Tecnicamente a transformação de Schrieffer-Wolff elimina V_{dk} em primeira ordem, obtendo um hamiltoniano transformado, mais simples de se tratar matematicamente e que, como veremos, resalta o caráter da interação spin-spin.

Desejamos que o hamiltoniano transformado não tenha têr

$$H_{sw} = e^S H_A e^{-S} \quad (I.8)$$

mos de primeira ordem em V_{dk} . Expandindo os exponenciais em (I.8) em serie de potencias, efetuando os produtos e reagrupando os termos convenientemente teremos:

$$H_{sw} = H_A + [S, H_A] + \frac{1}{2} [[H_A, S], S] + \dots \quad (I.9)$$

Separando H_A em duas parcelas, isto é, $H_A = H_0 + H_1$ onde H_0 são os 3 primeiros termos da equação (I.1) e H_1 é o quarto termo e que contém V_{dk} , teremos substituindo em (I.9) que

$$H_{sw} = H_0 + H_1 + [S, H_0] + [S, H_1] + \frac{1}{2} [[H_0 + H_1, S], S] + \dots \quad (I.10)$$

Para que (I.10) não tenha termos de primeira ordem em V_{dk} (ou H_1), devemos impor a condição

$$[H_0, S] = H_1 \quad (I.11)$$

donde resulta, que S é da forma

$$S = \sum_{k\sigma j} \left\{ B_\sigma(k) + [A_\sigma(k) - B_\sigma(k)] d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} \right\} (C_{k\sigma}^\dagger d_{j\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger C_{k\sigma}) \quad (I.12)$$

onde $A_{\sigma}(k) = V/(\epsilon_{k\sigma} - E_{\sigma} - U)$ e $B_{\sigma}(k) = V/(\epsilon_{k\sigma} - E_{\sigma})$.

O calculo de S é feito de modo análogo ao que se faz ao hamiltoniano de interação eletrôn-fonon de Fröhlich para evidenciar a interação atrativa indireta eletrôn-eletrôn, via fonon, como está feito na referencia (20), e que existe na teoria da supercondutividade B.C.S.

Embora o hamiltoniano transformado quando se impõe (I.11) tem a forma complicada a seguir,

$$H_{SW} = H_0 + \frac{1}{2} [S, H_1] + \frac{1}{3} [S, [S, H_1]] + \dots \quad (I.13)$$

no limite mais favorável à existência dos momentos localizados, ele pode ser aproximado por:

$$H_{SW} = H_0 + \frac{1}{2} [S, H_1] = H_0 + H_2 \quad (I.14)$$

Após extensiva álgebra cujos detalhes omitimos, obtem-se

$$\begin{aligned} H_2 = H_{ex} + H_{oi} + H_{Dir} + H_{CH} = \\ = -\frac{1}{4} \sum_{kk'oj} J_{kk'} \left[2 d_{j\sigma}^+ d_{j\bar{\sigma}} C_{k'\bar{\sigma}}^+ C_{k\sigma} + d_{j\sigma}^+ d_{j\sigma} C_{k'\bar{\sigma}}^+ C_{k\sigma} - \right. \\ \left. - C_{k'\bar{\sigma}}^+ C_{k\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^+ d_{j\bar{\sigma}} \right] - \end{aligned} \rightarrow$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{k\sigma jj'} \left[W_{kk'} + \frac{1}{2} \bar{J}_{kk'} d_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{j\bar{\sigma}} \right] d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + \\
& + \sum_{kk'\sigma j} \left\{ W_{kk'} C_{k'\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + \frac{1}{4} \bar{J}_{kk'} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} (C_{k'\sigma}^{\dagger} C_{k\sigma} + C_{k'\bar{\sigma}}^{\dagger} C_{k\bar{\sigma}}) \right\} + \\
& + \frac{1}{4} \sum_{kk'\sigma j} \left\{ \bar{J}_{kk'} C_{k\sigma}^{\dagger} C_{k'\sigma} d_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} d_{j\sigma} + c.c \right\} \quad (I.15)
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\bar{J}_{kk'} = V_{k'd} V_{dk} \left\{ (\epsilon_k - E - U)^{-1} + (\epsilon_{k'} - E - U)^{-1} \right. \\
\left. - (\epsilon_k - E)^{-1} - (\epsilon_{k'} - E)^{-1} \right\} \quad (I.16)
\end{aligned}$$

$$e \quad W_{kk'} = \frac{1}{2} V_{dk} V_{k'd} \left\{ (\epsilon_k - E)^{-1} + (\epsilon_{k'} - E)^{-1} \right\} \quad (I.17)$$

Utilizando a notação empregada por Schrieffer e Wolff⁽¹¹⁾,
o hamiltoniano transformado pode ser alternativamente escrito,

$$\begin{aligned}
H_2 &= H_{ex} + H_{oi} + H_{dir} + H_{ch} = \\
&= \sum_{jkk'} J_{kk'} (\psi_k^\dagger \hat{S} \psi_k) \cdot (\psi_{dj}^\dagger \hat{S} \psi_{dj}) - \\
&- \sum_{k\sigma j} \left\{ W_{kk'} + \frac{1}{2} J_{kk'} n_{d\bar{\sigma}} \right\} n_{d\sigma} + \\
&+ \sum_{kklj} \left\{ W_{kk'} + \frac{1}{4} J_{kk'} (\psi_{dj}^\dagger \psi_{dj}) \right\} (\psi_k^\dagger \psi_k) + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{kk'\sigma} \left\{ J_{kk'} C_{k'\sigma}^\dagger C_{k\sigma} d_{j\sigma}^\dagger d_{j\bar{\sigma}} + e.c. \right\} \quad (I.18)
\end{aligned}$$

onde $J_{kk'}$, e $W_{kk'}$, são os mesmos de (I.15), e

$$\psi_k = \begin{Bmatrix} C_{k\uparrow} \\ C_{k\downarrow} \end{Bmatrix}, \quad \psi_d = \begin{Bmatrix} d_{j\uparrow} \\ d_{j\downarrow} \end{Bmatrix}$$

são operadores de campo spinoriais e $2\hat{S} = \hat{\sigma}$ são as matrizes de Pauli.

Conforme analisa Schrieffer e Wolff ⁽¹¹⁾, todos os termos em H_2 conservam o número de eletrons-d, exceto o último, H_{CH} , que muda esse número em dois, segue que ele não conecta a parte do espaço de Hilbert tendo um eletron d (caso de interesse) com o restante do espaço de Hilbert e portanto pode ser desprezado. O terceiro termo, H_{dir} , reduz-se a um potencial a um corpo, e que pode ser eliminado transformando-se os estados k para um conjunto de estados de um eletron de condução, que inclui este termo de espalhamento direto. No limite favorável aos momentos localizados o termo H_0 , pode ser absorvido por H_0 como uma renormalização da energia. Portanto, H_2 reduz-se ao primeiro termo, H_{ex} que descreve claramente uma interação de intercambio entre os eletrons localizados e os itinerantes. Mais uma vez relembremos que, sendo o hamiltoniano de Anderson equivalente ao hamiltoniano de Kondo, o tratamento descrito em (iii) e o que será desenvolvido no Capítulo II restringe-se a temperaturas acima da temperatura de Kondo (tipicamente abaixo de $5^\circ K$ para as ligas em questão).

Capítulo II

RESSONÂNCIA DE SPIN EM LIGAS METÁLICAS DILUIDAS

i) A técnica de transmissão em EPR.

As primeiras experiências sobre ressonância de spin em metais paramagnéticos foram realizadas em Berkeley ⁽²¹⁾ na década de 50, e uma teoria detalhada desenvolvida por Dyson foi posteriormente generalizada por Azbel ⁽²²⁾ e outros. Todavia, o interesse nesta área de pesquisa tem sido reativado recentemente com o aparecimento e aprimoramento de novas técnicas. ⁽³⁻¹¹⁾ Uma delas é chamada técnica de transmissão onde uma amostra pouco espessa do material é colocada entre duas cavidades de microndas, onde numa delas (cavidade de transmissão) está acoplada uma fonte externa de potência e na outra (cavidade de recepção) um mecanismo de detecção. A espessura da amostra deve ser muito maior que a profundidade de penetração δ do material, mas pequena para que possa permitir que o sinal transmitido atinja a cavidade de recepção. (O δ do Cu a 9.2 GHz é da ordem de 10^{-4} cm).

Quando o campo externo atinge a condição de ressonância, o sistema de spins absorve potência do lado da cavidade de transmissão. Então uma magnetização transversal à direção do campo estático é gerada na amostra propagando-se além da profundidade de penetração, conduzida pelos elétrons de condução. Eventualmente, esta magnetização chegará ao outro lado da amostra gerando radiação na cavidade de recepção que pode ser medida enfim. O esquema

desta técnica está mostrado na figura (II.1) a seguir.

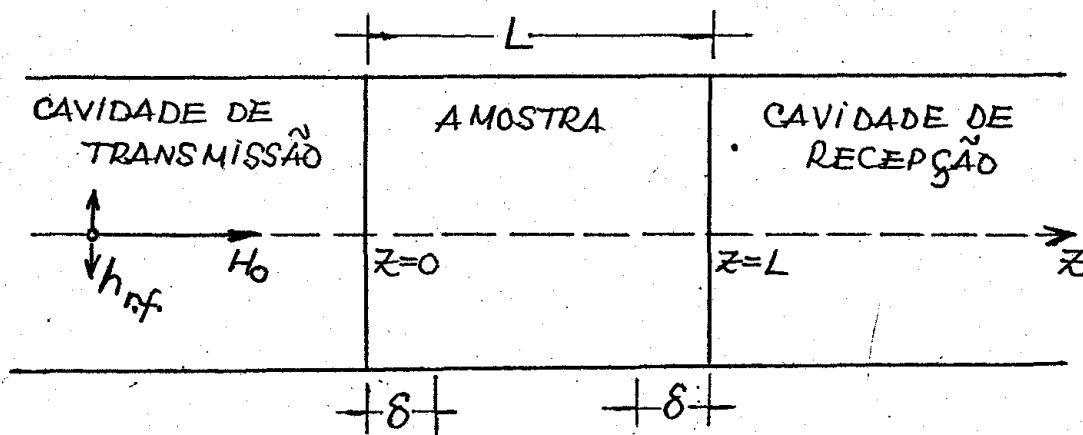


Figura II.1 - Esquema da técnica de transmissão.

Apesar dessa técnica não ser mais sensível que a de reflexão ela tem muitas vantagens sobre a segunda. Na técnica de reflexão a amostra é colocada dentro de uma cavidade de microondas produzindo na ressonância uma perda adicional na cavidade que modifica o fator $Q^{(*)}$, detectável. Todavia, esta técnica é sensível a qualquer outro tipo de perdas que possa haver e o sinal desejado pode estar mascarado por efeitos espúrios. Tal não ocorre com a técnica de transmissão, onde somente o sinal transmitido é medido a menos das condições de ressonância.

(*) O fator Q é proporcional à energia fornecida à cavidade dividida pela energia absorvida por ciclo.

Além disso a técnica de transmissão é mais estável que a de reflexão. Na segunda a cavidade forma um ramo de um circuito em ponte que por razões de sensibilidade trabalha com um alto grau de balanceamento. As flutuações e instabilidades de um circuito em ponte produzirão ruídos sobrepostos ao sinal, a menos que se use uma potência de entrada baixa, o que limitaria a detecção dos sinais mais baixos. Na técnica de transmissão o balanceamento do circuito é representado pelo isolamento entre as duas cavidades feito pela amostra. Entretanto, para se obter a sensibilidade máxima em ambos os métodos é necessário uma modulação do sinal de modo que ele possa ser detectado com baixo nível de ruídos. No esquema tipo reflexão o campo magnético externo é modulado enquanto que no esquema de transmissão o campo transmitido é que é modulado e sendo este menor que o campo externo, a sensibilidade é maior.

As ondas de spin em Na e K foram pela primeira vez observadas com experiências de transmissão ⁽³²⁾, aparecendo como bandas laterais da linha de ressonância principal. A descrição dessas ondas de spin dentro do esquema da teoria dos líquidos de Fermi foi feita por Platzman e Wolff ⁽³³⁾. Uma grande quantidade de informações sobre os efeitos de multicorpos, isto é, sobre a interação entre os elétrons pode ser retirada dessas experiências ⁽³⁴⁾.

Por outro lado o estudo de ressonância de ondas de spin em materiais ferromagnéticos tem uma rica história, muito embora a descrição microscópica dos efeitos da não uniformidade espacial

da magnetização carece de um tratamento inteiramente geral. Ao contrario do caso dos metais não magnéticos, no cálculo da susceptibilidade de spin e portanto do espectro de ondas de spin e da difusão de spins de ferromagnetos metálicos numa formulação de líquidos de Fermi participam estados de quase-partículas não muito próximos à superfície de Fermi. O tempo de vida desses estados é finito e os resultados obtidos com um esquema de quase-partículas de Landau é questionável ⁽³⁵⁾. Todavia, tais resultados dão uma primeira aproximação e ao menos uma descrição qualitativa do problema.

A discussão da magnetização de spin numa amostra metálica pode ser feita de duas maneiras distintas: do ponto de vista microscópico ou através de argumentos fenomenologicos. Luzzi e de Graaf ⁽³⁶⁾ apresentaram uma teoria unificada para ondas de spin num gás de eletrons com impurezas, usando a aproximação de Hatree-Fock dependente do tempo, que é válida para ambos os estados, paramagnético e ferromagnético ⁽³⁷⁾. Um estudo macroscópico da ressonância magnética num metal normal será apresentado ainda neste item, enquanto que nos itens seguintes faremos uma descrição fenomenologica e microscópica para o caso das ligas diluidas.

O estudo de ressonância magnética, ondas de spin, e difusão de spin pode ser feito estabelecendo-se a dependencia espaço-temporal da magnetização de spin. Nas experiencias de transmissão (T.C.E.S.R.), o campo transmitido está diretamente relacionado com a magnetização como foi mostrado por Platzmann e Lampe ⁽³⁸⁾. Para tal, basta resolver as equações de Maxwell com con

dições de contorno apropriadas. Observemos a figura (II.1). Os componentes tangenciais de \underline{E} e \underline{H} são contínuos em $z=0$ e $z=L$. Desse modo a magnetização deve satisfazer à condição

$$(\underline{n} \cdot \nabla) \underline{M}(\underline{r}, t) = 0 \quad (\text{II.1})$$

em $z=0$ e $z=L$, onde \underline{n} é o vetor unitário normal à superfície da amostra ⁽³⁹⁾. Aproximemos o campo de radio-frequência por uma função-delta de amplitude h_0 ⁽³⁸⁾. A magnetização propagando-se na direção z é dada por:

$$\underline{M}(\underline{z}, t) = h_0 \int \frac{dq}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\omega, q) e^{i(\omega t - qz)} \quad (\text{II.2})$$

onde χ é a susceptibilidade de spin. Desde que χ é uma função par em q , somente a parte real do integrando contribue para a integral em (II.2). Da condição de contorno (II.1), isto é,

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} M(\underline{z}, t) \right|_{z=0, L} = 0 \quad (\text{II.3})$$

resulta que $q = n\pi/L$, com n inteiro. Portanto,

$$\underline{M}(\underline{z}, t) = \frac{h_0}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \chi(n\pi/L, \omega) \cos(n\pi z/L) \quad (\text{II.4})$$

ou

$$M(z, \omega) = \frac{h_0}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \chi\left(\frac{n\pi}{L}, \omega\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} z\right) \quad (\text{II.5})$$

Por outro lado no ponto $z = L$, temos a continuidade da componente tangencial de \underline{E} e \underline{H} , isto é,

$$E_t^< = E_t^> \quad \text{e} \quad H_t^< = H_t^> \quad (\text{II.6})$$

onde $<, >$ indicam os valores dentro e fora da amostra na interface amostra-vácuo e o subscrito t indica a componente tangencial. No vácuo (cavidade de recepção) em unidades de C.G.S.:

$$E^< = H^< \quad (\text{II.7})$$

Os campos internos $E^>$ e $H^>$ serão uma superposição dos campos incidentes sobre a interface em $z = L$, $E_1^>$ e $H_1^>$, e os campos refletidos pela mesma interface $E_r^>$ e $H_r^>$.

Das equações de Maxwell para ondas planas

$$B_g = \frac{c}{\omega} E_g \quad (\text{II.8})$$

e portanto

$$B_{qi} = H_{qi} + 4\pi M_{qi} = \frac{cq}{\omega} E_{qi} \quad (\text{II.9})$$

Usando a relação

$$B_{qi} = \mu(q\omega) H_{qi} \quad (\text{II.10})$$

em (II.9) teremos

$$4\pi M_{qi} = [\mu(q\omega) - 1] H_{qi} \quad (\text{II.11})$$

$$e \quad E_{qi} = \frac{\omega \mu(q\omega)}{cq} H_{qi} = Z(q\omega) H_{qi} \quad (\text{II.12})$$

onde $Z(q\omega) = \omega\mu/cq$.

Usando a relação de dispersão,

$$cq^2 = \omega^2 \epsilon(q\omega) \quad (\text{II.13})$$

teremos que

$$Z(q\omega) = \mu(q\omega) / \sqrt{\epsilon(q\omega)} \quad (\text{II.14})$$

Desde que ⁽⁴⁰⁾ $Z \approx q\delta$, esta grandeza cresce com o numero de onda. Os campos $E_i^<$ e $H_i^<$ levados pela magnetização são importantes para pequenos valores de q , enquanto que os campos refletidos $E_r^<$ e $H_r^<$ conterão componentes de pequeno comprimento de onda. (Eles variarão rapidamente dentro da profundidade de penetração). Com essas considerações, podemos escrever

$$4\pi M \sim H_i^< \quad (\text{II.15})$$

$$e \quad E_r = \int \frac{dq}{2\pi} Z(q\omega) H_{qr} e^{iq \cdot L} \quad (\text{II.16})$$

A impedancia de superfície do material, definida como ⁽⁴¹⁾ $Q = E^</H^<$ pode ser aproximada por:

$$Q = E_r^</H_r^< = \frac{1}{H_r^<} \int \frac{dq}{2\pi} Z(q\omega) H_{qr} e^{iq \cdot L} \quad (\text{II.17})$$

desde que $Z(q\omega)$ será desprezível para pequenos valores de q característico dos campos incidentes.

Finalmente, usando as condições de contorno na interface, obtemos

$$H_i^< + H_r^< = E_i^< + E_r^< \sim Q H_r^< \quad (\text{II.18})$$

donde então

$$H_n^< = H_i^< / (Q-1) \quad (\text{II.19})$$

Portanto,

$$H^> = H_i^< + H_n^< = H_i^< [1 + (Q-1)^{-1}] \quad (\text{II.20})$$

ou seja

$$H_{\text{transmitido}} \equiv H^> = \frac{4\pi Q}{(Q-1)} M(L) \quad (\text{II.21})$$

A equação (II.21) indica que o campo transmitido detectável) é diretamente proporcional à magnetização tangencial na superfície externa da amostra. A continuação estudaremos as características desta magnetização, primeiro em metais puros ou com impurezas não magnéticas e depois o caso das ligas diluídas de metais de transição.

ii) Ressonância de spin de eletrons de condução.

Uma maneira conveniente para se estudar a dependencia espaço-temporal da magnetização de spin é em termos de uma equação do tipo Landau-Lifschitz ⁽⁴²⁾. A equação do movimento para a magnetização é

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{M} = - \gamma (\underline{M} \times \underline{H}_{ef}) + \underline{R} \quad (II.22)$$

onde

$$\underline{H}_{ef} = \underline{H}_0 + \underline{h}_{rf} + \lambda \underline{M} + \frac{2A}{M_0^2} \nabla^2 \underline{M} \quad (II.23)$$

e $\gamma = |e|/mc$ (fator giromagnetico). O campo efetivo \underline{H}_{ef} dado por (II.23) é a derivada funcional da energia em relação à variação da magnetização $\delta \underline{M}$ ⁽⁴³⁾, e contém além do campo estático \underline{H}_0 e o de radio-frequência \underline{h} aplicados, o termo devido à interação de intercambio entre os eletrons ⁽⁴⁴⁾. O parâmetro A é em geral denominado "parâmetro de rigidez" ⁽⁴⁵⁾, λ é a constante de acoplamento entre os momentos magnéticos e M_0 é o valor da magnetização estática. O vetor $\underline{R} = \underline{R}(\underline{r}, t)$ representa o termo de relaxação devido à dissipação de energia. Um aspecto controvertido do tratamento fenomenologico é a direção de relaxação da magnetização, isto é, a escolha apropriada de \underline{R} . Geralmente se considera ou a relaxação para o equilíbrio térmico ⁽⁴⁶⁾ $\underline{M}_0 = \chi \underline{H}_0$ onde

$$R_T = (M_z - M_0) \frac{1}{T_1} \hat{z} + M_{\perp} \frac{1}{T_2} \quad (\text{II.24})$$

ou para o valor do campo instantâneo local $\langle M \rangle$ (47) onde

$$R_I = [M_z - \langle M \rangle] \frac{1}{T_1} \hat{z} + [M_{\perp} - \langle M \rangle] \frac{1}{T_2} \quad (\text{II.25})$$

Ambos os termos, entretanto, não reproduzem todos os resultados obtidos da teoria microscópica. Wangsness (48) mostrou que o estado estacionário atingido por um sistema de momentos magnéticos numa experiência de ressonância é aquele em que a razão de produção de entropia é mínima, e que as equações macroscópicas para a magnetização que satisfazem tal exigência pode ser a equação (II.22) com

$$R = R_I + R' \quad (\text{II.26})$$

onde

$$R' = \frac{1}{H^2 T_3} H \times (M \times H) \quad (\text{II.27})$$

O termo de relaxação R' foi introduzido por Codrington et al (49).

Ao aplicar (II.22) para o caso dos metais proporemos uma generalização deste último tipo de termo de relaxação como

$$\underline{R} = \frac{1}{H_e^2 T_L} \underline{H}_e \times (\underline{M} \times \underline{H}_e) + \frac{2A}{M_0^2 T_e} \underline{M} \times (\underline{M} \times \nabla^2 \underline{M})$$

(II.28)

onde $\underline{H}_e = \underline{H}_0 + \underline{h}$.

O primeiro termo resulta numa relaxação transversal perpendicular ao campo externo instantâneo com um tempo de relaxação T_L e reproduzirá para a parte transversal de \underline{M} , na qual estamos interessados, um termo de relaxação do tipo Bloch-Wangsness, R_I . Portanto, T_L pode ser interpretado como resultante das interações spin-rede. O segundo termo implica numa relaxação transversal perpendicular ao campo instantâneo de intercambio com um tempo de relaxação T_e devido às interações spin-spin.

Entretanto, observemos que como está mostrado na referência (36), o tempo de relaxação transversal T_L pode ser substituído, no caso de um metal com impurezas não-magnéticas distribuídas aleatoriamente, por $T_2^{-1} = T_L^{-1} + \tau_2^{-1}$, onde τ_2 é o tempo de relaxação orbital.

Os efeitos de anisotropia foram desprezados, mas podem ser levados em conta se incluirmos em \underline{H} , (II.23), o campo de anisotropia \underline{H}_A , mas por simplicidade escolhemos $\underline{H}_A = \beta (\underline{M} \cdot \underline{n}) \underline{n}$ que é uma expressão apropriada para cristais uniaxiais onde \underline{n} é o vetor unitário ao longo da direção de mais fácil magnetização, e β é um parâmetro. Consideraremos somente o caso onde \underline{n} , \underline{H}_0 e \underline{M}_0 são paralelos à direção \hat{z} .

Entretanto, se estamos observando a propagação de ondas

de spin ao longo do campo estático H_0 necessitamos apenas consi -
 derar a magnetização transversal. A equação (II.22) com o termo
 de relaxação (II.28) é uma equação não linear. Entretanto, desde
 que estamos lidando apenas com pequenas perturbações do sistema,
 consideraremos desprezíveis os termos de segunda ordem em \underline{h} e
 $\underline{m} = \underline{M} - \underline{M}_0$.

Utilizando para \underline{h} um campo de radio-frequência circularmente polarizado $\underline{h} = \underline{h}_0 \exp \{i\omega t - q \cdot r\}$ normal ao campo estático H_0 obteremos para a magnetização circularmente polarizada a equação

$$(\omega - \omega_0^* - D^* q^2) m_+(q, \omega) = -\gamma M_0 h_0^* \quad (\text{II.29})$$

onde

$$\omega_0^* = \omega_0 + i \frac{-1}{T_2} \quad (\text{II.29.a})$$

$$\omega_0 = \gamma (H_0 + \lambda M_0) \quad (\text{II.29.b})$$

$$D^* = C + iD = \frac{2\gamma A}{M_0} \left[1 - i \frac{M_0}{\gamma T_e} \right] \quad (\text{II.29.c})$$

$$h_0^* = h_0 \left[1 + \frac{i}{\omega_0 T_2} \right] \quad (\text{II.29.d})$$

A equação (II.29) tem a forma de uma equação de difusão com uma constante de difusão complexa D^* definida por (II.29.C). A parte real de D^* está diretamente relacionada com o "parâmetro de rigi-

dez" e é o parâmetro básico da relação de dispersão de magnons de grande comprimento de onda. A parte imaginária de D^* , é a chamada constante de difusão de spin. Vale ressaltar aqui que um termo de difusão aparece naturalmente no presente formalismo e não necessita de ser introduzido como uma hipótese ad hoc (50).

Como é bem sabido (51), a relação de dispersão de ondas de spin é obtida diretamente dos polos da susceptibilidade de spin $\chi_+(q, \omega)$. De acordo com (II.29) a relação de dispersão pode ser obtida, isto é,

$$\omega(q) = \omega_0 + Cq^2 - i\Gamma_{\perp}(q) \quad (\text{II.30})$$

com a constante de amortecimento sendo

$$\Gamma_{\perp}(q) = Dq^2 + \frac{1}{T_2} \quad (\text{II.31})$$

As partes real e imaginária de D^* não são independentes mas satisfazem a relação

$$D = -i\left(\frac{M_0}{\gamma T_e}\right)C = -2AT_e \quad (\text{II.32})$$

Observemos que, desde que T_e é positivo D e A tem sinais opostos. O "parâmetro de dureza" é positivo no estado ferromagnético e negativo no estado paramagnético, o que reflete justamente a estabilidade relativa de um estado em relação ao outro (52). Consequentemente a constante de difusão D muda de si-

nal, de positivo para negativo na transição do estado paramagnético para ferromagnético. (36) Este termo de difusão é um efeito misto do transporte de eletrons e dos efeitos de intercambio. Este último é uma contribuição negativa e desprezível na fase paramagnética. Na fase ferromagnética, ao contrario, os efeitos de intercambio sobrepujam ao efeito cinético tornando D negativo. Um valor positivo para D_{ferro} tem sido deduzido por outros métodos, (53) mas tais cálculos levam em conta apenas a contribuição cinética positiva.

Se o campo de radio-frequência é súbitamente removido num instante de tempo $t = t_0$, obteremos para a magnetização transversal num instante de tempo $t > t_0$

$$M_+(\vec{r}, t) = M_+(\vec{r}, t_0) \exp \left\{ i t \operatorname{Re} \omega(q) - t \Gamma_{\perp}(q) \right\} \quad (\text{II.33})$$

Isto significa que a magnetização está relaxando para o valor de equilíbrio com um tempo de relaxação $T_R = \Gamma_{\perp}^{-1}(q)$. A largura dessa linha de ressonância a meia altura é dada pelo parâmetro de amortecimento Γ_{\perp} , que é formado por contribuições deduzidas dos termos de relaxação através dos campos externos e de intercambio. Na fase paramagnética ambos os efeitos são aditivos, ao passo que na fase ferromagnética o mecanismo de difusão se opõe a outros processos de relaxação produzindo uma linha aguda. Todavia, os efeitos da difusão de spins são grandemente reduzidos na fase ferromagnética (36,53), resultando num tempo de relaxação muitas ordens de grandeza menor que o usual tempo de relaxação, não produ-

zindo nenhum efeito experimental detectavel.

Finalmente, substituindo os resultados da equação (II.29) na equação (II.21), obtemos para o campo transmitido

$$H_T \sim \left[\cot\left(\frac{W}{2}\right) - \cot W \right] / W \quad (\text{II.34})$$

onde

$$W = (\omega - \omega_0)(L^2/D^*) - i(L^2/D^*T_2) \quad (\text{II.35})$$

Se $L \gg \delta$ podemos escrever aproximadamente que

$$H_T \sim [\sinh KL]^{-1} \quad (\text{II.36})$$

onde

$$D^* k^2 = -i [(\omega - \omega_0) + i/T_2] \quad (\text{II.37})$$

O fator de proporcionalidade em (II.36) é essencialmente a impedancia de superfície do metal, de modo que a equação (II.36) é essencialmente a formula Dysoniana (22).

a) Teorias fenomenologicas.

No presente item proporemos um modelo fenomenologico para a magnetização transmitida nas experiências de ressonância de spin com ligas de metais de transição. Mostraremos também como as nossas equações satisfazem todas as exigências físicas do problema, enquanto que os modelos até então existentes somente o fazem parcialmente.

A principal teoria fenomenologica existente da qual derivam todas as outras é a de Hasegawa ⁽⁸⁾, que foi o primeiro que teve a idéia de considerar os momentos localizados (impurezas tipo-d) e os eletrons de condução (tipo-s) como dois sistemas de spins distintos, cada um tendo sua própria frequência característica e tempos de relaxação, acoplados através de uma interação do tipo S.s. Isto seria puramente um problema de relaxação cruzada, não fosse por causa de uma complicação. Acontece que o sistema de eletrons-s sempre relaxa mais rapidamente, enquanto que o sistema de eletrons-d (impurezas) é quem recebe a maior parte da potencia de ressonância fornecida, de modo que ocorre um problema de "engarrafamento".

A teoria de Hasegawa ⁽⁸⁾ é constituída por um sistema de duas equações, uma para cada sistema, acopladas por termos de relaxação do tipo Bloch modificados tendo sido proposta para discutir os resultados experimentais obtidos por Owen et al ⁽⁴⁾. A figura (II.2) é o esquema funcional dos mecanismos de relaxação

idealizado por Hasegawa.

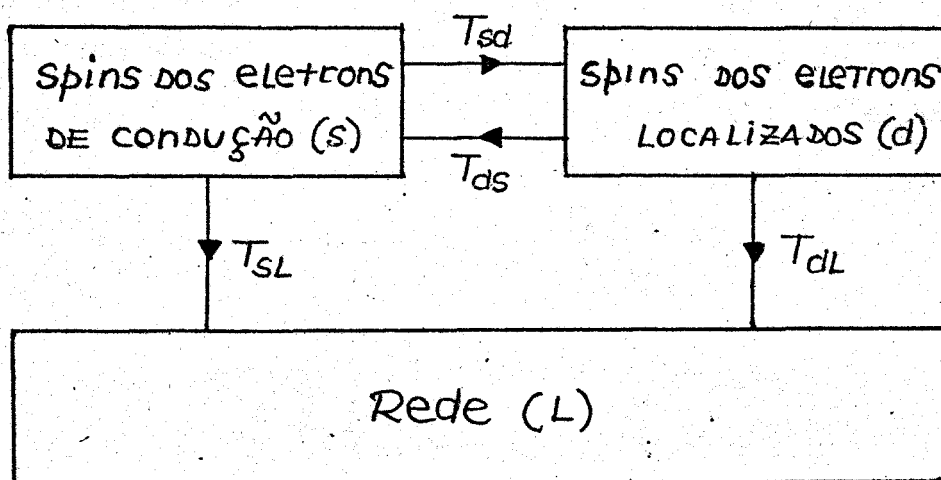


Figura II.2 - Esquema de relaxação idealizado por Hasegawa (8).

As equações propostas por Hasegawa são

$$\dot{\vec{M}}_s = \gamma \vec{M}_s \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_d) - \frac{\vec{M}_s}{T_{sd}} + \frac{\vec{M}_d}{T_{ds}} - \frac{1}{T_{SL}} (\vec{M}_s - \vec{M}_s^0) \quad (\text{II.38})$$

$$\dot{\vec{M}}_d = \gamma \vec{M}_d \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_s) - \frac{\vec{M}_d}{T_{ds}} + \frac{\vec{M}_s}{T_{sd}} - \frac{1}{T_{dL}} (\vec{M}_d - \vec{M}_d^0)$$

onde os índices s e d referem-se aos spins dos elétrons de condução (tipo s) e dos localizados (tipo d) respectivamente. \vec{H} é o campo externo aplicado ao sistema, $\gamma = g\mu_B/\hbar$ é o fator giromagne-

tico que assim se relaciona com o fator g (Landé) e λ é a constante de acoplamento dos momentos magneticos. T_{sd} , T_{ds} , T_{dL} e T_{sL} são os tempos de relaxação dos eletrons com as impurezas, das impurezas com os eletrons, das impurezas com a rede e dos eletrons com a rede, respectivamente (vide figura II.2). Os valores \bar{M}_s e \bar{M}_d são os valores finais do equilíbrio térmico para onde relaxam \bar{M}_s e \bar{M}_d respectivamente.

Dentre os requisitos físicos que qualquer modelo fenomenológico deve satisfazer está o de que a absorção de energia seja positiva. As equações propostas por Hasegawa não nos levam a uma absorção positiva para todos os valores dos parâmetros. Além do mais a condição de balanceamento detalhado^(*) que resulta das equações propostas leva a valores negativos do tempo de relaxação, T_{ds} , para certos valores dos parâmetros (ver por exemplo a eq. 52 de Hasegawa⁽⁸⁾ para $\lambda\chi_d < 1$).

Outro modelo macroscópico, com o acoplamento entre os dois subsistemas baseado na teoria do campo molecular, foi proposto por Cottet et al⁽¹²⁾, cujas equações do movimento escrevemos a seguir.

(*) No equilíbrio cada magnetização \bar{M}_s e \bar{M}_d atingem valores tal

$$\text{que } \frac{\bar{M}_s}{T_{sd}} = \frac{\bar{M}_d}{T_{ds}}.$$

$$\dot{\tilde{M}}_s = \gamma \tilde{M}_s \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_d) + \tilde{R}_s$$

(II.38)

$$\dot{\tilde{M}}_d = \gamma \tilde{M}_d \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_s) + \tilde{R}_d$$

onde os termos de amortecimento \tilde{R}_s e \tilde{R}_d são dados por:

$$\begin{aligned} \tilde{R}_s = & -\frac{1}{T_{sd}} \tilde{M}_s \times [\tilde{M}_s \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_d)] + \\ & + \frac{1}{T_{ds}} \tilde{M}_d \times [\tilde{M}_d \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_s)] - \\ & - \frac{1}{T_{SL}} \tilde{M}_s \times [\tilde{M}_s \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_d)] \quad (\text{II.39.a}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{R}_d = & -\frac{1}{T_{ds}} \tilde{M}_d \times [\tilde{M}_d \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_s)] + \\ & + \frac{1}{T_{sd}} \tilde{M}_s \times [\tilde{M}_s \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_d)] - \\ & - \frac{1}{T_{dL}} \tilde{M}_d \times [\tilde{M}_d \times (\tilde{H} + \lambda \tilde{M}_s)] \quad (\text{II.39.b}) \end{aligned}$$

Os símbolos empregados tem o mesmo significado que os do modelo de Hasegawa.

A distinção conceitual entre os dois modelos é que os termos de relaxação empregados no último indicam que as magnetizações \underline{M}_s e \underline{M}_d relaxam para os valores do campo instantâneo local (soma dos campos externo, $\underline{H} = \underline{H}_0 + \underline{h}$, e internos, $\underline{H}_i = \lambda(\underline{M}_s + \underline{M}_d)$). Além disso as equações propostas por Cotet et al satisfazem ao requisito da absorção positiva de energia, a menos da condição de balanceamento detalhado $\chi_s/T_{sd} = \chi_d/T_{ds}$, onde χ_s e χ_d são as susceptibilidades da magnetização dos spins-s e d respectivamente.

Contudo, a condição de ressonância obtida das equações (II.39) não coincide com a deduzida posteriormente por Sasada e Hasegawa ⁽¹⁵⁾ (eq. 3.10 para $\mu_s = \mu_d$) através de uma teoria microscópica que nos referiremos com mais detalhes no próximo item.

Outro aspecto sobre equações fenomenologicas utilizadas para descrever sistema de spins é o do principio da mínima produção de entropia, levantado por Wangness ⁽⁴⁸⁾. Este principio advem de um teorema provado inicialmente por Prigogine e generalizado por de Groot ⁽⁵⁴⁾, e que como já dissemos no item anterior estabelece que, "o estado estacionario alcançado por um sistema onde ocorrem processos irreversíveis é aquele em que a razão de produção de entropia é mínima". Wangness ⁽⁴⁸⁾ analisou vários tipos de termos de relaxação para um sistema de spins sob esse ponto de vista, mas a generalização dessa análise para um sistema composto por dois subsistemas acoplados carece da inclusão das contribuições para a entropia total, da interação de intercambio entre os dois subsistemas. Equações do tipo Bloch não satisfazem a esse principio exceto se modificadas como está mostrado por Wangs

ness (48). Termos de relaxação do tipo Landau-Lifschitz próprios para a descrição de sistemas fortemente acoplados, como por exemplo os materiais ferromagnéticos, são não lineares e não se possui demonstração de que satisfaçam o princípio enunciado.

O modelo que propomos é também constituído por duas equações do movimento acopladas segundo o esquema original de Hasegawa (figura II.2), isto é,

$$\begin{aligned}\dot{\vec{M}}_S &= \gamma_S \vec{M}_S \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_d + \frac{2A}{M_{S0}^2} \nabla^2 \vec{M}_S) + \vec{R}_S \\ \dot{\vec{M}}_d &= \gamma_d \vec{M}_d \times (\vec{H} + \lambda \vec{M}_S) + \vec{R}_d\end{aligned}\quad (\text{II.40})$$

onde os termos de relaxação \vec{R}_S e \vec{R}_d são uma generalização do proposto por Codrington et al (49) para o caso de um único sistema i solado de spins, (*) isto é,

$$\begin{aligned}\vec{R}_S &= \vec{R}_{SL} + \vec{R}_{sd} + \vec{R}_{ss} \\ \vec{R}_d &= \vec{R}_{dL} + \vec{R}_{ds}\end{aligned}\quad (\text{II.41})$$

(*) Nessas condições Wangness mostrou que o princípio da mínima produção de entropia é satisfeito.

onde, os termos de relaxação direta são

$$\underset{\sim}{R}_{SL} = \frac{1}{H^2 T_{SL}} \underset{\sim}{H} \times (\underset{\sim}{M}_S \times \underset{\sim}{H}) \quad (\text{II.41.a})$$

$$\underset{\sim}{R}_{dL} = \frac{1}{H^2 T_{dL}} \underset{\sim}{H} \times (\underset{\sim}{M}_d \times \underset{\sim}{H}) \quad (\text{II.41.b})$$

$$\underset{\sim}{R}_{SS} = \frac{2A}{M_{S0}^2 T_{SS}} \underset{\sim}{M}_S \times (\underset{\sim}{M}_S \times \nabla^2 \underset{\sim}{M}_S) \quad (\text{II.41.c})$$

e os termos de relaxação cruzadas são

$$\underset{\sim}{R}_{sd} = \frac{\Gamma_{sd}}{M_{S0}^2} \underset{\sim}{M}_S \times (\underset{\sim}{M}_S \times \underset{\sim}{M}_d) + \frac{\Gamma_{ds}}{M_{d0}^2} \underset{\sim}{M}_d \times (\underset{\sim}{M}_S \times \underset{\sim}{M}_d) \quad (\text{II.41.d})$$

$$\underset{\sim}{R}_{ds} = \frac{\Gamma_{ds}}{M_{d0}^2} \underset{\sim}{M}_d \times (\underset{\sim}{M}_d \times \underset{\sim}{M}_S) + \frac{\Gamma_{sd}}{M_{S0}^2} \underset{\sim}{M}_S \times (\underset{\sim}{M}_d \times \underset{\sim}{M}_S) \quad (\text{II.41.e})$$

(b) Os tempos de relaxação devem depender explicitamente

Os coeficientes Γ_{sd} e Γ_{ds} são constantes fenomenológicas, M_{s0} e M_{d0} são os valores da magnetização estática (direção do campo estático H_0) e os demais símbolos tem o mesmo significado que nos modelos anteriores. Os termos R_{sL} e R_{dL} implicam que as magnetizações transversais a H_0 , m_s^+ e m_d^+ , relaxam perpendicularmente ao campo externo instantâneo H , com um tempo de relaxação T_{sL} e T_{dL} respectivamente. O termo R_{ss} descreve os processos de amortecimento causado pelo movimento macroscópico dos elétrons de condução do metal e resulta num termo de difusão de spins. Convém observar que este movimento também contribui para o campo efetivo interno que atua sobre os elétrons de condução e que levamos em conta na equação (II.40) para a magnetização M_s , tal como fizemos para o caso do metal puro. Finalmente, os termos R_{sd} e R_{ds} (equações (II.41.d) e (II.41.e)) causam a magnetização transversal com componentes perpendiculares aos campos de intercambio instantâneos λM_s e λM_d . Tais mecanismos de relaxação resultam das interações de intercambio s-d (spin-spin). Na figura (II.3) apresentamos um esquema vetorial dos diversos mecanismos de relaxação considerados.

Os nossos termos de relaxação satisfazem a todos os requisitos físicos exigidos, a saber:

(a) Para $\gamma_s = \gamma_d$ e quando $T_{sL}^{-1} = T_{dL}^{-1} = T_{ss}^{-1} = 0$, $R_s + R_d = 0$, o que significa que a interação de intercambio não modifica a linha de ressonância de spin na ausência de outras interações, que se verifica observando as equações (II.41.d) e (II.41.e).

(b) Os termos de relaxação devem depender explicitamen-

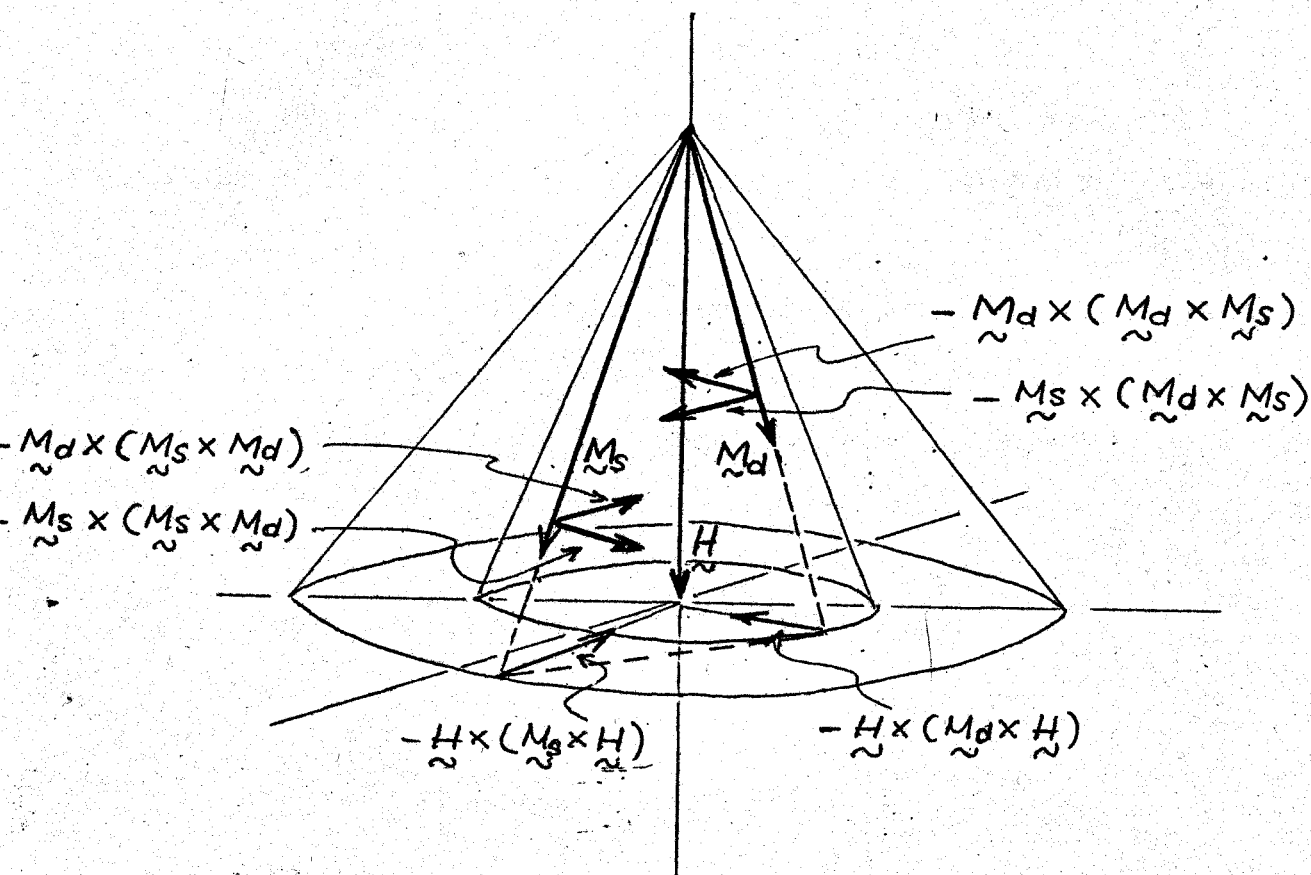


Figura II.3 - Esquema vetorial dos mecanismos de relaxação.

te dos tempos de relaxação, condição essencial para se discutir o efeito de engarrafamento. Como veremos mais tarde, os tempos de relaxação T_{sd} e T_{ds} são combinações lineares das constantes fenomenológicas Γ_{sd} e Γ_{ds} de modo que tal requisito está satisfeito.

(c) A absorção de energia é positiva definida. Isto está mostrado no apêndice A.

(d) A condição de ressonância obtida coincide com a deduzida por Sasada e Hasegawa ⁽¹⁵⁾, através de teoria microscópica como será mostrado depois através da tabela (II.1).

A susceptibilidade magnética de spins transversal $\chi_+(\omega, q)$ pode ser obtida a partir das equações (II.40) com os respectivos termos de relaxação propostos do seguinte modo.

1. Calculam-se as equações do movimento para as magnetizações transversais $m_{s+} = m_{sx} + im_{sy}$ e $m_{d+} = m_{dx} + im_{dy}$. Desprezando termos de segunda ordem em diante em $\underline{m} = \underline{M} - \underline{M}_0$ e h , obtemos

$$\dot{m}_{s+} = i\Omega_{ss}m_{s+} + i\Omega_{sd}m_{d+} + i\beta_s h_+ + D^* \nabla^2 m_{s+}$$

$$\dot{m}_{d+} = i\Omega_{dd}m_{d+} + i\Omega_{ds}m_{s+} + i\beta_d h_+ \quad (\text{II.42})$$

onde

$$\Omega_{ss} = -\gamma_s(H_0 + \lambda M_{d0}) - i(\bar{T}_2^{-1} + \bar{T}_{sd}^{-1}) \quad (\text{II.42.a})$$

$$\Omega_{dd} = -\gamma_d(H_0 + \lambda M_{s0}) - i(\bar{T}_{dL}^{-1} + \bar{T}_{ds}^{-1}) \quad (\text{II.42.b})$$

$$\Omega_{sd} = \gamma_s \lambda M_{s0} + i\bar{T}_{ds}^{-1} \quad (\text{II.42.c})$$

$$\Omega_{ds} = \gamma_d \lambda M_{d0} + i\bar{T}_{sd}^{-1} \quad (\text{II.42.d})$$

$$D^* = 2A T_{ss}^{-1} - i \gamma_s A M_{s0} \quad (\text{II.42.e})$$

$$T_{sd}^{-1} = \Gamma_{ds} + \frac{M_{d0}}{M_{s0}} \Gamma_{sd} \quad (\text{II.42.f})$$

$$T_{ds}^{-1} = \Gamma_{sd} + \frac{M_{s0}}{M_{d0}} \Gamma_{ds} \quad (\text{II.42.g})$$

$$\beta_s = \gamma_s M_{s0} + i \left(\frac{M_{s0}}{H_0} \right) T_{sL}^{-1} \quad (\text{II.42.h})$$

$$\beta_d = \gamma_d M_{d0} + i \left(\frac{M_{d0}}{H_0} \right) T_{dL}^{-1} \quad (\text{II.42.i})$$

2. Tomando a transformada de Fourier espaço-temporal das equações (II.42), obteremos um sistema de equações algébricas lineares em $m_{s+}(\omega q)$ e $m_{d+}(\omega q)$, e resolvendo-o obteremos para a suscetibilidade transversal $\chi_+(\omega q)$, dada por

$$\chi_+(\omega q) = \frac{m_s(\omega q) + m_{d+}(\omega q)}{h_+(\omega q)}$$

a expressão

$$\chi_+ = \frac{\beta_s(\omega - \Omega_{dd}) + \beta_d(\omega - \Omega_{ss} - iq^2 D^*) + \beta_s \Omega_{sd} + \beta_d \Omega_{ds}}{(\omega - \Omega_{ss} - iq^2 D^*)(\omega - \Omega_{dd}) - \Omega_{sd} \Omega_{ds}} \quad (\text{II.43})$$

onde os símbolos estão dados pelas equações (II.42.a) a (II.42.i).

É bom salientar que T_2^{-1} na equação (II.42.a) é igual a $T_{SL}^{-1} + \tau_2^{-1}$ onde τ_2 é um tempo de relaxação orbital devido à presença de impurezas não magnéticas distribuídas ao acaso ⁽³⁶⁾, e que as equações (II.42 f e g) dão os tempos de relaxação entre os dois subsistemas como combinação linear dos parâmetros fenomenológicos Γ_{sd} e Γ_{ds} .

Na ausência das impurezas magnéticas a equação (II.43) recupera os resultados descritos no item I para metais impuros que concorda com aqueles deduzidos na aproximação de Hatree-Fock dependente de tempo para um gás de elétrons paramagnético e ferromagnético ⁽³⁶⁾. A constante D^* tem o mesmo significado descrito no item anterior, isto é, uma constante de difusão complexa.

A condição de ressonância é dada pelos polos da suscetibilidade e de acordo com a equação (II.43) é dada por:

$$(\omega - \Omega_{ss} - iq^2 D^*)(\omega - \Omega_{dd}) - \Omega_{sd} \Omega_{ds} = 0 \quad (\text{II.44.a})$$

Substituindo os valores de Ω_{ss} , Ω_{dd} , Ω_{ds} , Ω_{sd} e D^* dados por (II.42.a,b,c,d,e) e comparando com a condição de ressonância obtida por Sasada e Hasegawa ⁽¹⁵⁾ (eq. 3.10, com $\mu_s = \mu_d$), teremos a correspondência entre os parâmetros empregados, dados pela tabela (II.1). Mostraremos também a correspondência entre os modelos fenomenológico e microscópicos de Hasegawa como está feito na referência ⁽¹⁵⁾.

Tomando $q = 0$ na equação (II.44.a) a frequência e a velocidade de relaxação da ressonância do sistema acoplado são da-

Tabela II.1

Teoria microscópica (R.P.A) (15)	Modelos fenomenologicos	
	Hasegawa (8)	Proposto
$c\mu\Delta n$	\tilde{M}_d	M_{d0}
$2\mu^2 N(0)H_0$	\tilde{M}_s	M_{s0}
$P/2\mu^2$	λ	λ
$Qc\Delta n$	T_{2sd}^{-1}	$T_{sd}^{-1} = \frac{1}{ds} + \frac{1}{sd} \frac{M_{d0}}{M_{s0}}$
$QN(0)2\mu H_0$	T_{2ds}^{-1}	$T_{ds}^{-1} = \frac{1}{sd} + \frac{1}{ds} \frac{M_{s0}}{M_{d0}}$
0	T_{dL}^{-1}	T_{dL}^{-1}
τ_1^{-1}	T_{sL}^{-1}	$T_2^{-1} = T_{sL}^{-1} + \tau_2^{-1}$
0	0	$D^* = 2AT_{ss}^{-1} - i\gamma_s A M_{s0}$
Condição de balanceamento detalhado	$\tilde{M}_s T_{sd}^{-1} = \tilde{M}_d T_{ds}^{-1}$	$M_{s0} T_{sd}^{-1} = M_{d0} T_{ds}^{-1}$

das pelas raízes da equação

$$(\omega - \Omega_{ss})(\omega - \Omega_{dd}) - \Omega_{sd}\Omega_{ds} = 0 \quad (\text{II.44.b})$$

A parte real corresponde a frequência de ressonância e a parte imaginária ao inverso do tempo de relaxação efetivo. Se existem duas raízes, ω_+ e ω_- , a ressonância em ω_- corresponde a magnetizações precessionando em fases opostas sendo fortemente amortecida e não observável. A outra ressonância corresponde ao valor

$$\omega_{\text{ress}} = \frac{\omega_s^0 + \chi_r \omega_d^0}{1 + \chi_r} \quad (\text{II.45.a})$$

desde que a interação de intercambio é grande de modo que se verifica

$$\left| \omega_s^0 - \omega_d^0 + \frac{1}{T_{dL}} \right| \ll \Omega_{sd}$$

O tempo de relaxação efetivo resulta

$$\left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{ef.}} = \frac{T_{sL}^{-1} + \chi_r T_{dL}^{-1}}{1 + \chi_r} \quad (\text{II.45.b})$$

A dependencia de ω_{ress} e $T_{2\text{ef.}}$ com a temperatura se dá através de $\chi_r = \text{constante}/T$. Os resultados obtidos para ω_{ress} e $T_{2\text{ef.}}$ coincidem com os originais de Hasegawa ⁽⁸⁾ e os cálculos microscópi-

cos (13), (15). A concordância com dados experimentais é boa.

Finalmente, das equações (II.42 f e g) obtemos a condição de balanceamento detalhado

$$\frac{M_{so}}{T_{sd}} = \frac{M_{do}}{T_{ds}} \quad (\text{II.46})$$

onde as magnetizações estáticas M_{so} e M_{do} estão deduzidas no Apêndice B. Observemos que, por exemplo para a liga CuMn, podemos esperar que $1 > \lambda_{dd}\chi_d^0 \gg \lambda\chi_s^0 \gg \lambda_{ss}\chi_s^0$ donde então (II.46) torna-se

$$\frac{\chi_s^0}{T_{sd}} = \frac{\chi_d}{T_{ds}} \quad (\text{II.47})$$

onde λ_{ss} , λ_{dd} e λ são as constantes de acoplamento entre os momentos magnéticos dos, eletrons-s com eletrons-s, eletrons-d com eletrons-d, e dos eletrons-s com eletrons-d respectivamente. χ_s^0 é a susceptibilidade de Pauli dos eletrons itinerantes e χ_d é a susceptibilidade "renormalizada" dos eletrons d, dada por $\chi_d = \chi_d^0 / (1 - \lambda_{dd}\chi_d^0)$.

A relação (II.47) é a condição de balanceamento obtida por Sasada e Hasegawa. (15)

b) Teorias microscópicas

Neste item apresentaremos após alguns comentários sobre as principais teorias microscópicas desenvolvidas para se estudar

o efeito da presença dos momentos magnéticos localizados nas ligas diluídas nas experiências de ressonância de spin, um cálculo da susceptibilidade magnética transversal de rádio-frequência numa abordagem com funções de Green ⁽⁵⁵⁾, recuperando os resultados obtidos pelas teorias mencionadas. Além disso faremos também um cálculo dos tempos de relaxação, T_{sd} e T_{ds} .

Usando o modelo de Anderson e com a aproximação de Hartree-Fock para o estado fundamental, Caroli et al ⁽¹³⁾ calcularam a susceptibilidade de rádio-frequência de um metal normal contendo uma pequena concentração de impurezas magnéticas na aproximação de fase aleatória (R.P.A.). A idéia principal desse cálculo é a invariancia do sistema físico e do modelo de Anderson sob rotações dos graus de liberdade dos spins. No caso do em que os orbitais-d localizados são não-degenerados o cálculo é simples (soma dos diagramas de teoria de perturbação), enquanto que no caso não degenerado o hamiltoniano de Anderson é modificado de modo a ficar rotacionalmente invariante, condição que é crucial para uma teoria de ressonância de spin correta. Neste trabalho não foram considerados o acoplamento spin-orbita nem a relaxação spin-rede.

Outro trabalho a mencionar é o de Orbach e Spencer ⁽⁵⁶⁾ também calcularam a susceptibilidade rádio-frequência de um sistema de spins acoplados até segunda ordem na constante de acoplamento de intercambio, incluindo explicitamente nas suas equações os termos de relaxação de cada magnetização. Foi mostrado também que a introdução do conceito de relaxação para o campo instantâneo satisfaz ao requisito de que a susceptibilidade de rádio-

frequência para um sistema isotropico se reduz para a susceptibilidade longitudinal, quando a frequência ω tende para zero, isto é, no limite do campo externo estático.

O mais recente e importante trabalho, já anteriormente citado é o de Sasada e Hasegawa ⁽¹⁵⁾, que desenvolveram uma teoria dinâmica dos momentos localizados num metal normal, para explicar o fenômeno de engarrafamento na ressonância de spins fazendo uma extensão do trabalho de Caroli, Caroli e Fredkin incluindo os efeitos da relaxação spin-rede para os eletrons de condução. A susceptibilidade de rádio-frequência obtida satisfaz aos dois requisitos básicos; (i) a conservação do spin total e (ii) a condição de isotropia. A condição de ressonância obtida que pode ser identificada com a teoria fenomenologica de Hasegawa bem como com os nossos resultados (vide tabela II.1), reflete a dependencia do efeito de engarrafamento como função do tempo de relaxação spin(s)-rede.

O que nos faremos a seguir é reconsiderar o hamiltoniano de Anderson, aplicar sobre ele a transformação de Schrieffer-Wolff (item iv, cap. I) e deduzir a susceptibilidade de rádio-frequência usando a abordagem de funções de Green. Recuperaremos os resultados de Sasada e Hasegawa, e Caroli et al que utilizaram métodos diagramaticos e os de Luzzi e Terrile ⁽⁵⁷⁾ obtidos com o método generalizado do campo auto-consistente (G.S.C.F.M) a partir do hamiltoniano de Schrieffer-Wolff-Anderson.

A susceptibilidade magnética transversal é dada em termos das funções de Green através da relação ⁽⁵⁸⁾

$$\chi_+(\omega q) = -2\pi \ll M_+(q) / M_-(q); \omega \gg \quad (\text{II.48})$$

onde $\ll \dots | \dots; \omega \gg$ é a transformada de Fourier da função de Green retardada.

Para calcularmos a função de Green da equação (II.48) utilizando o hamiltoniano de Anderson-Schrieffer-Wolff, deveremos utilizar as magnetizações transversais $M_+(q, \omega)$ e $M_-(q, \omega)$ nas novas variáveis transformadas, isto é, $\tilde{M}_\pm = e^S M_\pm e^{-S}$, onde S está dada pela equação (I.12).

A magnetização total dos dois subsistemas de spins é dada por

$$M(\underline{r}, t) = \mu_s \psi_s^\dagger(\underline{r}, t) \underline{\sigma} \psi_s(\underline{r}, t) + \mu_d \psi_d^\dagger(\underline{r}, t) \underline{\sigma} \psi_d(\underline{r}, t) \quad (\text{II.49})$$

onde μ_s e μ_d são momentos magnéticos dos elétrons s e d respectivamente, $\underline{\sigma}$ é o operador de Pauli e $\psi_s(\underline{r}, t)$ e $\psi_d(\underline{r}, t)$ são os operadores de campo para os dois subsistemas dados por

$$\psi_s(\underline{r}, t) = \sum_{k\sigma} \phi_{k\sigma}(\underline{r}) c_{k\sigma}(t) \quad (\text{II.50})$$

$$\psi_d(\underline{r}, t) = \sum_{j\sigma} \phi_{j\sigma}(\underline{r}) d_{j\sigma}(t)$$

Substituindo as definições (II.50) na equação (II.48) e calculando a magnetização transversal

$$M_+(\underline{r}, t) = M_x(\underline{r}, t) + i M_y(\underline{r}, t) \quad (\text{II.51})$$

obteremos

$$\begin{aligned} M_+(\underline{r}, t) = & 2\mu_s \sum_{\underline{k}\underline{k}'} \phi_{\underline{k}\uparrow}^*(\underline{r}) \phi_{\underline{k}\downarrow}(\underline{r}) C_{\underline{k}\uparrow}^*(t) C_{\underline{k}\downarrow}(t) + \\ & + 2\mu_d \sum_{\underline{j}\underline{j}'} \phi_{\underline{j}\uparrow}^*(\underline{r}) \phi_{\underline{j}\downarrow}(\underline{r}) d_{\underline{j}\uparrow}^*(t) d_{\underline{j}\downarrow}(t) \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

Tomando a transformada de Fourier espacial da equação (II.53) resulta

$$M_+(q, t) = 2\mu_s \sum_{\underline{k}} C_{\underline{k}\uparrow}^*(t) C_{\underline{k}\downarrow}(t) + 2\mu_d \sum_{\underline{j}} d_{\underline{j}\uparrow}^*(t) d_{\underline{j}\downarrow}(t) \quad (\text{II.53})$$

Aplicando a transformada de Schrieffer-Wolff à magnetização dada pela equação (II.54) obteremos até primeira ordem em S e para $q=0$, a expressão a seguir, onde $n_{js} = d_{js}^* d_{js}$, $D(k) = A(k) - B(k)$, sendo $A(k)$ e $B(k)$ os mesmos da equação (I.12).

$$\begin{aligned}
\tilde{M}(0,t) = & 2\mu_s \sum_k C_{k\uparrow}^* C_{k\downarrow} + 2\mu_d \sum_j d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} + \\
& + 2(\mu_d - \mu_s) \sum_{kj} B(k) (C_{k\uparrow}^* d_{j\downarrow} + d_{j\uparrow}^* C_{k\downarrow}) + \\
& + 2(\mu_d - \mu_s) \sum_{kj} D(k) [n_{j\uparrow} C_{k\uparrow}^* d_{j\downarrow} + n_{j\downarrow} d_{j\uparrow}^* C_{k\downarrow}]
\end{aligned}
\tag{II.55}$$

Observemos que para $\mu_s \approx \mu_d$, a magnetização transformada dada pela equação (II.55) reduz-se à mesma forma da magnetização não-transformada dada pela equação (II.54) (para $q=0$). Este fato dá a transformação de Schrieffer-Wolff um bom sentido físico (59).

No que segue consideraremos somente os casos onde $\mu_s \approx \mu_d$, e tomando agora a transformada de Fourier temporal de $\tilde{M}(q,t)$, teremos

$$\tilde{M}(q,\omega) \approx 2\mu \sum_k C_{k\uparrow}^* C_{k+q\downarrow} + 2\mu \sum_j d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} \tag{II.56}$$

Substituindo a expressão (II.56) na definição (II.48), teremos para a susceptibilidade transversal a expressão

$$\chi_+(\omega q) = -4\pi\mu \sum_{k k'} \langle\langle C_{k\uparrow}^* C_{k+q\downarrow} / C_{k'\downarrow}^* C_{k'+q\uparrow}; \omega \rangle\rangle - \\ - 4\pi\mu \sum_{j j'} \langle\langle d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j'\downarrow}^* d_{j'\uparrow}; \omega \rangle\rangle \quad (\text{II.57})$$

desde que, a magnetização $\tilde{M}_-(\omega q)$ pode ser obtida da mesma forma que $\tilde{M}_+(\omega q)$ resultando

$$M_-(\omega q) = 2\mu \sum_k C_{k\downarrow}^* C_{k+q\uparrow} + 2\mu \sum_j d_{j\downarrow}^* d_{j\uparrow} \quad (\text{II.58})$$

onde os operadores c_k e d_j são agora funções de ω .

Resta-nos então calcular as funções de Green que aparecem na expressão (II.37). Com efeito, utilizando as equações do movimento para tais funções de Green, temos o seguinte sistema de equações acopladas a resolver.

$$\omega \langle\langle C_{k\uparrow}^* C_{k+q\downarrow} / C_{k'\downarrow}^* C_{k'+q\uparrow}; \omega \rangle\rangle = \\ = \frac{1}{2\pi} \langle [C_{k\uparrow}^* C_{k+q\downarrow}, C_{k'\downarrow}^* C_{k'+q\uparrow}] \rangle + \quad (\text{II.59.a}) \\ + \langle\langle [C_{k\uparrow}^* C_{k+q\downarrow}, H_{SW}] / C_{k'\downarrow}^* C_{k'+q\uparrow}; \omega \rangle\rangle$$

$$\begin{aligned}
\omega \ll d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j\downarrow}^* d_{j\uparrow} ; \omega \gg &= \\
&= \frac{1}{2\pi} \langle [d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow}, d_{j\downarrow}^* d_{j\uparrow}] \rangle + \\
&+ \ll [d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow}, H_{SW}] / d_{j\downarrow}^* d_{j\uparrow} ; \omega \gg
\end{aligned}$$

(II.59.b)

onde o índice (-) nos colchetes indica que estes são comutadores, e o hamiltoniano H_{SW} empregado contém além dos três primeiros termos do hamiltoniano de Anderson (equação I.1), o termo H_{ex} e a parte do termo H_{dir} proporcional a J_{kk} , da expressão (I.15).

Para resolver o sistema de equações (II.59 a,b) basta desenvolver os comutadores, onde nos comutadores onde aparece H_{SW} , nos termos resultantes constituídos de seis operadores é feita a aproximação de Hartree-Fock para o estado fundamental, isto é, $n_{ks} \approx \langle n_{ks} \rangle_0$. Além disso, utilizando a hipótese de Anderson (*) para simplificar a J_{kk} , dado pela equação (I.16), isto é, fazendo

(*) Ver equação (I.3) e parágrafos seguintes.

$$V_{k'd} V_{dk} \simeq \langle V_{k'd} V_{dk} \rangle \delta_{kk'} = V^2 \delta_{kk'}$$

(II.60)

teremos, para $q=0$, que o sistema resulta

$$\begin{aligned} \omega \ll C_{k\uparrow}^* C_{k\downarrow} / C_{k'\downarrow}^* C_{k'\uparrow} ; \omega \gg &= \frac{\delta_{kk'}}{2\pi} \langle n_{k\uparrow} - n_{k\downarrow} \rangle + \\ &+ (E_{k\downarrow} - E_{k\uparrow}) \ll C_{k\uparrow}^* C_{k\downarrow} / C_{k'\downarrow}^* C_{k'\downarrow} ; \omega \gg + \\ &+ \sum_j \frac{V^2 B_{jk}}{2} (\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle) \ll C_{k\uparrow}^* C_{k\downarrow} / C_{k'\downarrow}^* C_{k'\uparrow} ; \omega \gg + \\ &+ \sum_j \frac{V^2 B_{jk}}{2} (\langle n_{k\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle) \ll d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j'\downarrow}^* d_{j'\uparrow} ; \omega \gg \end{aligned}$$

(II.61.a)

$$\begin{aligned} \omega \ll d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j'\downarrow}^* d_{j'\uparrow} ; \omega \gg &= \frac{\delta_{jj'}}{2\pi} \langle n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow} \rangle + \\ &+ (E_{j\downarrow} - E_{j\uparrow}) \ll d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j'\downarrow}^* d_{j'\uparrow} ; \omega \gg + \\ &+ \sum_k \frac{V^2 B_{kk}}{2} (\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle) \ll d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j'\downarrow}^* d_{j'\uparrow} ; \omega \gg + \end{aligned}$$

$$+ \sum_k \frac{V^2}{2} B_{kk} (\langle n_{j\downarrow} \rangle - \langle n_{j\uparrow} \rangle) \ll c_{k\uparrow}^* c_{k\downarrow} / c_{k'\downarrow} c_{k'\uparrow}; \omega \gg \quad (\text{II.61.b})$$

onde

$$B_{kk} = 2 \left\{ (\epsilon_k - E - U)^{-1} - (\epsilon_k - E)^{-1} \right\} \quad (\text{II.62})$$

Resolvendo o sistema algébrico para as funções de Green

$\ll c_{k\uparrow}^+ c_{k\downarrow} / c_{k'\downarrow} c_{k'\uparrow}; \omega \gg$ ou $\ll d_{j\uparrow}^+ d_{j\downarrow} / d_{j'\downarrow} d_{j'\uparrow}; \omega \gg$ teremos que

$$\left\{ \tilde{\Omega}_d(\omega) - \left(\frac{V^2}{2}\right)^2 \sum_{kj} B_{kk} \frac{(\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle)}{\tilde{\Omega}_{kk}(\omega)} \right\} \sum_j \chi_+(d_j) =$$

$$= - \sum_j \left\{ \langle n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow} \rangle - (\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle) \sum_k \frac{V^2}{2} B_{kk} \frac{(\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle)}{\tilde{\Omega}_{kk}(\omega)} \right\}$$

onde

(II.63)

$$\chi(d_j) = -2\pi \ll d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} / d_{j\downarrow} d_{j\uparrow}; \omega \gg \quad (\text{II.63.a})$$

$$\tilde{\Omega}_d(\omega) = \omega + E_{\uparrow} - E_{\downarrow} + \frac{V^2}{2} \sum_k B_{kk} (\langle n_{k\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle) \quad (\text{II.63.b})$$

$$\tilde{\Omega}_{kk}(\omega) = \omega + \epsilon_{k\uparrow} - \epsilon_{k\downarrow} - \frac{V^2}{2} B_{kk} \sum_j (\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle) \quad (\text{II.63.c})$$

A condição de ressonância é dada pelos polos de $\sum_j \chi(d_j)$, isto é, pela equação secular

$$\omega + E_{\uparrow} - E_{\downarrow} - \sum_k \frac{V^2}{2} B_{kk} \frac{\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle}{\tilde{\Omega}_{kk}(\omega)} (\omega + E_{k\uparrow} - E_{k\downarrow}) = 0$$

(II.64)

que coincide exatamente com a obtida por Luzzi e Terrile^(*).

Introduzindo a notação de Anderson⁽⁹⁾

$$y = U/\Delta, \quad x = \frac{E_F - E_0}{U}, \quad \Delta = \pi V^2 \rho_s$$

onde ρ_s é a densidade de estados de eletrons-s no nível de Fermi, a condição de ressonância (II.64) torna-se

$$\omega - \omega_d^0 + A(xy) \frac{\omega_s^0 (\omega - \omega_s^0)}{\omega - \omega_s^0 + \omega_s^0 A(xy) \chi_r} = 0$$

(II.65)

onde

$$\omega_d^0 = E_{\downarrow} - E_{\uparrow}, \quad \omega_s^0 = E_{k\downarrow} - E_{k\uparrow}$$

$$A(xy) = \pi xy (1-x)^{-1} \quad \text{e} \quad \chi_r = \frac{\chi_d}{\chi_s} \approx \frac{\chi_r(10K)}{T}$$

A obtenção de (II.65) está mostrada no apêndice C.

Para valores típicos da liga CuMn, isto é, $y \approx 10$,

(*) Equação (II.13) da referencia (57).

$x \approx \frac{1}{2}$ e para $c \approx 100$ p.p.m., o que implica em $\chi_r(1^\circ\text{K}) \approx 3$, a diferença $(\omega - \omega_s^0)$ pode ser desprezada no denominador de (II.65) de modo que recuperamos os resultados para o deslocamento do fator g (fator de Landé) obtidos por Hasegawa e Caroli et. al.

$$g = \frac{\chi_r g_d + g_s}{1 + \chi_r} \quad (\text{II.66.a})$$

que é independente dos parâmetros de Anderson.

Deste modo recuperamos o resultado obtido para a frequência de ressonância ω_{ress} dada pela equação (II.45.2). A baixas temperaturas g tende ao valor g_d , enquanto que para altas temperaturas g tende ao valor do fator de Landé dos eletrons de condução da matriz.

A partir dos resultados prévios podemos identificar λ como sendo

$$\lambda = \frac{U}{\pi \mu^2 x y (1-x)^{-1}} = \frac{J_{\text{ef.}}}{\mu^2} \quad (\text{II.66.b})$$

Usando $u \approx 4\text{eV}$, $x \approx \frac{1}{2}$ e $y \approx 10$ obtemos $J_{\text{ef}} \approx 0.5 \text{ eV}$, que concorda a grosso modo com os valores esperados para a intensidade da interação de intercambio M_n com matrizes de metais nobres (P. Monod, Phys. Rev. Lett. 19, (1967), 1113.).

c) Os tempos de relaxação cruzados.

Para finalizar este trabalho calcularemos os tempos de relaxação entre os dois subsistemas de momentos magnéticos, par-tindo da regra de ouro^(*) e utilizando novamente a abordagem de função de Green.

A probabilidade por unidade de tempo de um sistema qual-quer passe de um estado $|n\rangle$ para um estado $|m\rangle$ devido a uma per-turbação externa é dada por

$$P_m^n = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | H_p | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m) \quad (\text{II.67})$$

onde H_p é a parte do hamiltoniano que descreve a perturbação e E_n e E_m são os auto-valores estacionários do sistema não perturbado correspondentes aos estados $|n\rangle$ e $|m\rangle$.

No nosso caso a transição entre estados-s e estados-d se dá através da interação que podemos representar esquematicamen-te como na figura (II.4). Neste caso a probabilidade por unidade de tempo para a transição será dada por:

$$P_{\substack{k\downarrow j\uparrow \\ k'\uparrow j\downarrow}} = 2\pi |\langle j\downarrow k'\uparrow | H_{int} | j\uparrow k\downarrow \rangle|^2 \delta(E_{\uparrow} + E_{k\downarrow} - E_{\downarrow} - E_{k'\uparrow}) \quad (\text{II.68})$$

(*) "Golden rule" - ver por exemplo Davidov, "Quantum Mechanics" Cap. IX, eq. 77.4, 295.

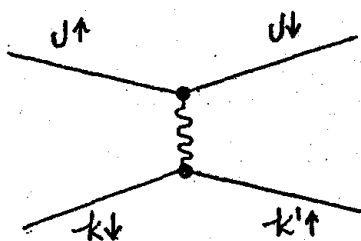


Figura II.4

O tempo de relaxação T_{ds} é o inverso da probabilidade por unidade de tempo média^(*) de que um estado localizado $|j↑\rangle$ sofra uma transição para um estado $|j↓\rangle$ (a uma dada temperatura T) calculada sobre todos os possíveis estados-s inicial e final, isto é

$$\begin{aligned} T_{ds}^{-1} &= \overline{P}_{j↑ \rightarrow j↓} = \langle P_{k↓ j↑ \rightarrow k'↑ j↓} \rangle = \\ &= \frac{2\pi}{Q_s} \sum_{k↓, k'↑} e^{\beta \epsilon_{k↓}} |\langle j↓ k'↑ | H_{int} | j↑ k↓ \rangle|^2 \delta(\omega_{ss'}^0 - \omega_d^0) \end{aligned} \quad (\text{II.69})$$

onde $\omega_{ss'}^0 = \epsilon_{k↓} - \epsilon_{k'↑}$, $\omega_d^0 = E_{\downarrow} - E_{\uparrow}$ e $Q_s = \text{tr } e^{\beta H_0}$ sendo H_0 o hamiltoniano não perturbado dos eletrons de condução (tipo s).

O tempo de relaxação T_{sd} por outro lado, é o inverso da probabilidade por unidade de tempo média^(*) de que um estado-s, $|k↑\rangle$ sofra uma transição para um estado $|k'↑\rangle$ calculada sobre

(*) Media estatística no ensemble canônico (average ensemble).

todos os possíveis estados localizados inicial e final, isto é,

$$\begin{aligned} \bar{T}_{sd}^{-1} &= \bar{P}_{k'\uparrow}^{k\downarrow} = \left\langle P_{k'\uparrow j\downarrow}^{k\downarrow j\uparrow} \right\rangle = \\ &= \frac{2\pi}{Q_d} \sum_{j\uparrow j\downarrow} \bar{e}^{\beta E_d} |\langle j\downarrow k\uparrow | H_i | j\uparrow k\downarrow \rangle|^2 \delta(\omega_{ss}^0, -\omega_d^0) \end{aligned} \quad (\text{II.70})$$

onde $Q_d = \text{tr } e^{\beta H_{od}}$ sendo H_{od} o hamiltoniano não perturbado dos eletrons localizados.

Para calcular T_{ds}^{-1} e \bar{T}_{sd}^{-1} , o procedimento inicial é o seguinte: usando-se a representação integral para a função-delta, $\delta(\omega_{ss}^0, -\omega_d^0)$, podemos escrever tanto a equação (II.69) como (II.70) em termos das funções de correlação ⁽⁵⁵⁾, $F_{BA}(tt') = \langle B(t') A(t) \rangle$, isto é,

$$T_{ds}^{-1} = \int dt \bar{e}^{i\omega_d^0 t} \left\langle H_{j\downarrow j\uparrow}^{int}(0), H_{j\uparrow j\downarrow}^{int} \right\rangle \quad (\text{II.71.a})$$

$$\bar{T}_{sd}^{-1} = \int dt \bar{e}^{i\omega_{ss}^0 t} \left\langle H_{k'\downarrow k\uparrow}^{int}(0), H_{k\uparrow k'\downarrow}^{int} \right\rangle \quad (\text{II.71.b})$$

onde $H_{nm}^i = \langle m | H_i | n \rangle$. Da relação entre a função de correlação e as funções de Green ⁽⁵⁵⁾ obtemos que

$$T_{ds}^{-1} = -4\pi \frac{\text{Im} \langle\langle H_{j\uparrow j\downarrow}^{\text{int}} | H_{j\downarrow j\uparrow}^{\text{int}} ; \omega \rangle\rangle}{e^{\beta\omega_d^0} - 1} \quad (\text{II.72.a})$$

$$\overline{T}_{sd}^{-1} = -4\pi \frac{\text{Im} \langle\langle H_{k\downarrow k\uparrow}^{\text{int}} | H_{k\uparrow k\downarrow}^{\text{int}} ; \omega \rangle\rangle}{e^{\beta\omega_{ss}^0} - 1} \quad (\text{II.72.b})$$

Utilizando a parte de interação do hamiltoniano de Schrieffer-Wolff-Anderson, tal como nas equações (II.59 a e b), e computando os elementos de matriz dentro das funções de Green, teremos

$$T_{ds}^{-1} = -4\pi \frac{\text{Im} \frac{1}{4} \sum_{kk'pp'} J_{kk'} J_{pp'} \langle\langle C_{k\downarrow}^* C_{k'\uparrow} | C_{p\uparrow} C_{p'\downarrow} ; \omega \rangle\rangle}{(e^{\beta\omega_d^0} - 1)} \quad (\text{II.73.a})$$

$$\overline{T}_{sd}^{-1} = -4\pi \frac{\text{Im} \frac{1}{4} \sum_{jj'} J_{jj'}^2 \langle\langle d_{j\uparrow}^* d_{j\downarrow} | d_{j'\downarrow}^* d_{j'\uparrow} ; \omega \rangle\rangle}{(e^{\beta\omega_{ss'}^0} - 1)} \quad (\text{II.73.b})$$

As funções de Green nas equações (II.73.a e b) podem ser calculadas de modo análogo ao das funções de Green da equação (II.57) com a diferença de que o hamiltoniano presente no comutador da equação do movimento agora será o hamiltoniano não perturbado dos eletrons-s para a equação (II.73.a) e dos eletrons-d para (II.73.b). Nesta ordem, (primeira aproximação de Born), as equações para cada função de Green resultam desacopladas. Deste modo obtemos para T_{ds}^{-1} e \bar{T}_{sd}^{-1} , as equações

$$T_{ds}^{-1} = \frac{\pi}{2} \frac{\sum_{kk'} |J_{kk'}|^2 (\langle n_{k\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle) \delta(\omega_d^0 + \omega_{ss'})}{(e^{\beta \omega_d^0} - 1)} \quad (\text{II.74.a})$$

$$\bar{T}_{sd}^{-1} = \frac{\pi}{2} \frac{|J_{kk}|^2 \sum_j (\langle n_{j\downarrow} \rangle - \langle n_{j\uparrow} \rangle) \delta(\omega_d^0 + \omega_{ss'})}{(e^{\beta \omega_{ss'}^0} - 1)} \quad (\text{II.74.b})$$

Fazendo a aproximação $kT \gg \omega_d^0$, e usando que k e $k' \approx k_F$ isto é, $J_{kk'} = J_{k_F k_F} = J$ (constante), resulta, para T_{ds}^{-1} ,

$$T_{ds}^{-1} = \frac{\pi}{2} \frac{KT}{\omega_d^0} J^2 \sum_{kk'} (\langle n_{k\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle) \delta(\omega_d^0 + \omega_{ss'}) .$$

(II.75)

No limite em que $\sum_k \rightarrow \int d\epsilon \rho(\epsilon)$ resulta finalmente

$$T_{ds}^{-1} = \pi kT J^2 \rho(\epsilon_F)$$

(II.76)

onde $\rho(\epsilon_F)$ é a densidade de estado de eletrons-s no nível de Fermi.

Para obter T_{sd}^{-1} , devemos ainda fazer a media de T_{sd}^{-1} sobre todos os possíveis estados finais $|k'\uparrow\rangle$. Com as aproximações feitas para T_{ds}^{-1} e observando que

$$\begin{aligned} \sum_j (\langle n_{j\downarrow} \rangle - \langle n_{j\uparrow} \rangle) &= - \frac{M_d}{\mu_d} = - \frac{\chi_d H_0}{\mu_d} = \\ &= - \frac{S(S+1) N_d \omega_d^0}{3KT} \end{aligned}$$

resulta finalmente,

$$T_{sd}^{-1} = \frac{\pi}{2} J^2 \rho(\epsilon_F) \frac{c}{3} S(S+1)$$

(II.77)

É interessante realçar que os resultados obtidos para T_{ds} e T_{sd} nas equações (II.76) e (II.77) coincidem formalmente com os resultados obtidos por Heitler e Teller ⁽⁶⁰⁾ para a relaxação de spin nuclear e por Overhauser ⁽⁶¹⁾ para a relaxação de elétrons de condução interagindo com spins nucleares.

A expressão para T_{sd} é válida somente quando o deslocamento Zeeman dos níveis das impurezas é pequeno comparado com a energia térmica kT . Tipicamente para uma liga CuMn com $C = 100$ p.p.m. se tem $T_{sd}^{-1} \approx 10^{11} \text{ sec}^{-1}$. Para comparação, os valores típicos de relaxação spin-rede são $T_{sL}^{-1} \approx 10^9 \text{ sec}^{-1}$ e $T_{dL}^{-1} \approx 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Como foi anteriormente mencionado, a largura da linha de ressonância fica determinada pelos tempos de relaxação spin-rede e assim não se tem acesso experimental para a determinação dos tempos de relaxação cruzados, T_{sd} e T_{ds} .

Conclusões

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre ressonância de spin em metais e ligas metálicas. Inicialmente descrevemos a técnica experimental de E.P.R. por transmissão e mostraremos a conexão entre o campo transmitido e a magnetização de spin. Propomos uma equação macroscópica para descrever o movimento de magnetização de spin dos eletrons de condução. Esta equação é uma generalização da equação de Codrington et. al. (49) e reproduz os resultados obtidos a partir de calculo mecânico-quânticos (33,36) como mostramos. Nossa equação (II.28) reflete a existência dos mecanismos de relaxação caracterizados pelos tempos de relaxação T_2 e T_e . O primeiro representa uma relaxação transversal normal dos campos instantâneos aplicados e o segundo, uma relaxação normal do campo molecular de Weiss.

Em seguida, numa abordagem similar, foi proposto um sistema de equações acopladas para descrever a dinâmica da magnetização de dois sistemas de spins, itinerantes e localizados, interagindo entre si. As equações propostas reproduzem os resultados para a equação de ressonância como obtidos a partir de calculos mecânico-quanticos (15).

Introduzimos vários mecanismos de relaxação, vide equações (II.41.a a II.41.e), que representam relaxações transversais normais aos campos externos instantâneos, caracterizados por tempos de relaxação T_{sL} e T_{dL} , e aos campos moleculares de Weiss

com tempos de relaxação T_{ss} , T_{sd} e T_{ds} . Embora o resultado final seja formalmente equivalente aos deduzidos considerando-se que as magnetizações relaxam para os valores do equilíbrio térmico, o presente resultado satisfaz a todos os requisitos físicos exigidos. Introduzimos fenomenologicamente um tempo de relaxação orbital e a inomogeneidade da magnetização dos eletrons itinerantes é responsável pelo aparecimento de um termo de difusão, com uma constante de difusão complexa.

Finalmente, abordamos os aspectos mecânico-quânticos da magnetização transversal. Os calculos foram baseados no conhecimento do modelo de Anderson ⁽⁹⁾ mas utilizamos o hamiltoniano transformado proposto por Schrieffer e Wolff ⁽¹¹⁾. Essas considerações estão descritas no capítulo I. A transformação de Schrieffer e Wolff para o hamiltoniano de Anderson é adequada para ressaltar como a união covalente de eletrons s e d resulta numa interação de intercambio efetiva, a qual pode ser bem grande quando o nível d renormalizado está próximo do nível de Fermi. Usando a técnica da função de Green de Boguliubov-Tyablikov ⁽⁵⁵⁾ e a aproximação de Hartree-Fock obtivemos equações do movimento para a magnetização similares às fenomenologicas. A vantagem do método usado reside na sua simplicidade e clareza. Conseguimos obter a susceptibilidade magnética transversal, e de seus polos a frequência de ressonância. Em seguida, calculamos os tempos de relaxação cruzados dos subsistemas de spins itinerantes e localizados por meio da técnica de função de Green. Infelizmente tais tempos de relaxação não podem ser estimados a partir de dados experimentais.

Esperamos ter dado neste trabalho uma contribuição para uma melhor descrição fenomenológica do problema da ressonância de spin em ligas metálicas de metais de transição. Ressaltemos para concluir, que nossa discussão é válida para temperaturas acima da temperatura de Kondo já que nosso calculo está inteiramente contido na aproximação do campo molecular.. Por outro lado o calculo microscópico foi realizado dentro da aproximação de Hatree-Fock restrita. Um enfoque mais geral seria a utilização da aproximação de Hatree-Fock não-restrita, que implica em deixar sem especificar a orientação do spin do eletron que ocupa o orbital-d num procedimento de grande conveniência neste particular problema.

Bibliografia

- A.J. Heeger, Solid State Physics, 23 (1969) 283.
- J. Kondo, Solid State Physics, 23 (1969).
- M.R. Shanabarger, Tese de Doutorado (Ph.D), Universidade da California, San Diego, (1970).
- P.W. Anderson, "Many Body Physics" (Les Houches 1967) C. De Witt e R. Balian Editores, Gordon e Breach, N. York (1968).
- T. Moriya, Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi". Course XXXVII. Academic Press, (1967).

Referencias

- (1) L. Heel, J. Phys. 3, (1932), 160.
- (2) N.F. Mott e H. Jones, "Metals and Alloys", Oxford, (1936).
- (3) N. Bloembergen, T.J. Rowland, Acta Met, 1 (1953) 731.
- (4) J. Owen, M. Browne, W.D. Knight e C. Kittel, Phys. Rev. 102, (1956) 1501.
- (5) J. Friedel, Supp. Nuov. Cimento VII, série X, (1958), 287.
- (6) P. de Faget de Castelyan, J. Friedel, J. de Phys. et le Radium, 17, (1956), 27.
- (7) J. Friedel, Can. Journal Phys., 34, (1956) 1190.
- (8) H. Hasegawa, Prog. Theoret. Phys. 21, (1959), 483.
- (9) P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, (1961) 41.
- (10) P.A. Wolff, Phys. Rev., 124 (1961) 1030.
- (11) J.R. Schrieffer, P.A. Wolff, Phys. Rev. 149 (1961) 491.
- (12) H. Cottet, P. Donzê, J. Dupraz, B. Giovannini, e M. Peter, Z. angew. Phys., 24 (1968) 249.
- (13) B. Caroli, C. Caroli, D.R. Fredkin, Phys. Rev. 178 (1969) 599.
- (14) M.R. Shanabarger, thesis Universidade da California, San Diego, U.S.A., (1970).
- (15) T. Sasada, H. Hasegawa, Prog. Theoret. Phys., 45 (1971) 1072.

- (16) P.W. Anderson, "Many body Physics", (Les Houches 1967), C. De Witt e R. Balian Eds., Gordon and Breach N.Y. (1968).
- (17) P.W. Anderson, A.M. Clogston, Bull. Am. Phys. Soc. 6, (1961) 124.
- (18) A.J. Heeger, Sol. Stat. Phys., 23, (1969) 283.
- (19) J. Kondo, Progr. Theoret. Phys. 32 (1964) 37.
- (20) P.L. Taylor, "A Quantum Approach of the Solid State", Prentice Hall, (1970), §5.4, pag. 187.
- (21) G. Feher and A. Kip, Phys. Rev. 98, 337 (1955).
- (22) F. Dyson, Phys. Rev. 98, 349 (1955); M. Ya. Azbel, V.I. Gerasimenko and I.M. Lifshitz, JETP 8, 480 (1959).
- (23) R.B. Lewis and T.R. Carven, Phys. Rev. Lett. 12, 693 (1964).
- (24) N.S. van der Ven and R.T. Schumacher, Phys. Rev. Lett. 12, 695 (1964).
- (25) S. Schultz and M.R. Shanabarger, Phys. Rev. Lett. 16, 178 (1966).
- (26) W. Walsh, L.W. Rupp and P.H. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 16, 181 (1966).
- (27) J. Asik, M. Balland and C.P. Slichter, Phys. Rev. Lett. 17, 740 (1966).
- (28) S. Schultz and C. Latham, Phys. Rev. Lett. 15, 148 (1965).
- (29) S. Schultz, G. Dunifer and C. Latham, Phys. Lett. 23, 192 (1966).

- (30) S. Schultz, M.R. Shanabarger and P.M. Platzman, Phys. Rev. Lett. 18, 283 (1967).
- (31) N.S. van der Ven, Phys. Rev. Lett. 18, 277 (1967).
- (32) S. Schultz and G. Dunifer, Phys. Rev. Lett. 18, 283 (1967).
- (33) P.M. Platzman and P.A. Wolff, Phys. Rev. Lett. 18, 280 (1967).
- (34) See for example, A.J. Leggett, Ann. Phys. 46 76 (1968); W.F. Brinkman, P.M. Platzman and T.M. Rice, Phys. Rev. 174, 495 (1968).
- (35) C. Herring, "Exchange Interactions among Itinerant Electrons", Ch. XIII, in "Magnetism", Vol. IV . G.T. Rado and H. Suhl. Academic Press, New York, 1966.
- (36) R. Luzzi and A.M. de Graaf, Phys. Rev. 182, 597 (1969).
- (37) These results can be extended to more complex magnetic structures, e.g. antiferromagnetic metals and alloys, using the generalization of the Landau theory of the Fermi liquid as described by M.H. Cohen, Proc. Int. School of Physics "E. Fermi", Course 37. Academic Press, 1967.
- (38) M. Lampe and P.M. Platzman, Phys. Rev. 150, 340 (1966).
- (39) G. Rado and I. Weertman, Phys. Rev. 94, 1386 (1954).
- (40) W. Panofsky and M. Phillips, "Classical Electricity and Magnetism", Ch. XIII Addison Wesley, (1964).
- (41) Ch. Kittel, Quantum Theory of Solids, Ch. 16, J. Wiley, (1963).

- (42) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Phys. Zs. Sovietunion 8, 153 (1935). See also, D. ter Haar, "Men of Physics : L.D. Landau", Vol. I. Pergamon Press, 1965.
- (43) A. Akhiezer, V. Bar'yakhtar and S. Peletminskii, "Spin Waves" North Holland, (1968), cap. 2, eq. 5.1.5.
- (44) Ch. Kittel,, Introduction to Solid State Physics, Appendix 0, p. 591 Second Edition J. Wiley, 1956.
- (45) C. Herring, idem ref. (15), Ch. XIV.
- (46) F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946); N. Bloembergen, Phys. Rev. 78, 572 (1950).
- (47) R.K. Wangsness and F. Bloch, Phys. Rev. 89, 728 (1953).
- (48) R.K. Wangsness, Phys. Rev. 104, 857 (1956).
- (49) R.S. Codrington, J.D. Olds and H.C. Torrey, Phys. Rev. 95, 607 (1954).
- (50) J.I. Kaplan, Phys. Rev. 114, 575 (1959); J. Winter, "Magnetic Resonance in Metals", Oxford Press (1971), p. 154 et.seq..
- (51) See for example, D. Pines and Ph. Nozieres, "The theory of Quantum Liquids", vol. I, W.A. Benjamin Inc., 1966.
- (52) In fact $C=0$ reduces in RPA calculations to the Stoner conditions for phase instability, v.g. R. Brout, "Phase Transitions". Ch. IV. Benjamin, 1965.
- (53) L.L. Hirst, Phys. Rev. 141, 503 (1966); J.I. Kaplan, Phys. Rev. 143, 351 (1966).

- (54) I. Prigogine, "Etude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles" (Editions Desoli, Liège 1947), Cap. 5; S.R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes (Interscience Publishers Inc., N. York, 1951) Cap. 10.
- (55) D.N. Zubarev, Soviet Physics Uspekhi, 3 (1960), 320.
- (56) R. Orbach e H.J. Spencer, Phys. Rev. 179 (1969), 683 e 690.
- (57) R. Luzzi e C. Terrile, a ser publicado no Nuevo Cimento.
- (58) Equação (4.19) da referencia (55).
- (59) B. Giovannini, Phys. Rev. B, 3, 3 (1971) 870.
- (60) W. Heitler e E. Teller, Proc. Roy. Soc. A155 (1936) 637.
- (61) A. Overhauser, Phys. Rev. 89 (1953) 689.

Apêndice A

A absorção de energia é dada por $-\omega \text{Im}\chi_+(\omega)$, logo basta verificar que $\text{Im}\chi(\omega) < 0$ para mostrarmos que a absorção de energia é positiva definida. Multiplicando e dividindo-se a expressão (II.44) de $\chi_+(\omega)$ pelo complexo conjugado do seu denominador, teremos

$$\chi_+(\omega) = \frac{[\beta_s(\omega - \Omega_{dd}) + \beta_d(\omega - \Omega_{ss}) + \beta_s\Omega_{sd} + \beta_d\Omega_{ds}]}{(\omega - \Omega_{dd})} \cdot \frac{[(\omega - \Omega_{dd})^*(\omega - \Omega_{ss}) - \Omega_{sd}\Omega_{ds}]^*}{|(\omega - \Omega_{ss}) - \Omega_{sd}\Omega_{ds}|^2} \quad (\text{A.1})$$

Para verificarmos o sinal de $\text{Im}\chi_+(\omega)$ basta estudar o sinal da parte imaginária do denominador. Substituindo os valores dos parâmetros dados pelas equações (II.42.a) a (II.42.i) teremos para $|\text{Im}\chi_+(\omega)|_N$ um polinômio em T_{sd}^{-1} , T_{sL}^{-1} , T_{dL}^{-1} e T_{ds}^{-1} . Os termos lineares em T_{sL}^{-1} e T_{dL}^{-1} , resultam depois de convenientemente aglomerado em

$$-\omega \left[\chi_{s0} T_{sL}^{-1} + \chi_{d0} T_{dL}^{-1} \right] \left[\omega + \gamma (H_0 + \lambda M_{s0} + \lambda M_{d0}) \right] < 0$$

(A.2)

onde aqui $\chi_{s0} = \frac{M_{s0}}{H_0}$ e $\chi_{d0} = M_{d0}/H_0$. Os termos lineares em T_{sd}^{-1} e T_{ds}^{-1} anulam-se. Os termos cúbicos em T^{-1} proporcionais a ω , resultam após um arranjo conveniente em

$$\begin{aligned} & -\omega \left\{ (\chi_{s0} T_{sL}^{-1} + \chi_{d0} T_{dL}^{-1}) \left[(T_{sd}^{-1} + T_{ds}^{-1})^2 + T_{sd}^{-1} T_{dL}^{-1} + T_{ds}^{-1} T_{sL}^{-1} \right] + \right. \\ & + (T_{sd}^{-1} + T_{ds}^{-1}) T_{sL}^{-1} T_{dL}^{-1} (\chi_{s0} + \chi_{d0}) + \\ & \left. + (\chi_{s0} T_{dL}^{-1} + \chi_{d0} T_{sL}^{-1}) T_{sL}^{-1} T_{dL}^{-1} \right\} < 0 \end{aligned}$$

(A.3)

Finalmente os termos cúbicos em T^{-1} e independentes de ω também anulam-se.

Portanto $\text{Im}\chi_+(\omega)$ é sempre negativo para todos os valores dos parâmetros.

Apêndice B

Calculo das Magnetizações Estáticas.

Para um sistema composto de dois subsistemas de spins de eletrons itinerantes e localizados, sujeito a um campo magnético estático H_0 , as magnetizações estáticas M_{s0} e M_{d0} estão relacionadas pelas equações:

$$M_{s0} = \chi_s^0 [H_0 + \lambda_{ss} M_{s0} + \lambda M_{d0}] \quad (B.1)$$

$$M_{d0} = \chi_d^0 [H_0 + \lambda_{dd} M_{d0} + \lambda M_{s0}]$$

onde χ_s^0 , χ_d^0 são as susceptibilidades magnéticas estáticas e λ_{ss} , λ_{dd} , λ são as constantes de acoplamento tal como em (II.47).

Resolvendo o sistema de equações lineares não homogêneo em M_{s0} e M_{d0} dado por (B.1) teremos

$$\chi_s = \frac{M_{s0}}{H_0} = \frac{\chi_s^0 [1 - (\lambda_{dd} - \lambda) \chi_d^0]}{(1 - \lambda_{ss} \chi_s^0)(1 - \lambda_{dd} \chi_d^0) - \lambda^2 \chi_s^0 \chi_d^0} \quad (B.2)$$

$$\chi_d = \frac{M_{d0}}{H_0} = \frac{\chi_d^0 [1 - (\lambda_{ss} - \lambda) \chi_s^0]}{(1 - \lambda_{ss} \chi_s^0)(1 - \lambda_{dd} \chi_d^0) - \lambda^2 \chi_s^0 \chi_d^0}$$

Desprezando $\lambda_{ss} \chi_s^0$, isto é $\lambda_{ss} \chi_s^0 \ll 1$ (paramagnetismo forte), teremos

$$\chi_s \simeq \frac{\chi_s^0 [1 - (\lambda_{dd} - \lambda) \chi_d^0]}{1 - \lambda_{dd} \chi_d^0 - \lambda^2 \chi_s^0 \chi_d^0}$$

(B.3)

$$\chi_d \simeq \frac{\chi_d^0 [1 + \lambda \chi_s^0]}{1 - \lambda_{dd} \chi_d^0 - \lambda^2 \chi_s^0 \chi_d^0}$$

Finalmente, desde que $\lambda \mu^2 = 1 \simeq 0.5 \text{ eV}^{(*)}$ (CuMn), $\lambda \chi_s^0 = \lambda \mu^2 g_0 \simeq J g_0$ e para $g_0 \simeq 0.2 \text{ eV}$, resulta $\lambda \chi_s^0 \sim 0.1$. Assim desprezando $\lambda \chi_s^0$, obtemos

$$\chi_s \simeq \chi_s^0$$

(B.4)

$$\chi_d \simeq \frac{\chi_d^0}{1 - \lambda_{dd} \chi_d^0} = \chi_d'$$

(*) Ver equação (II.66.b).

Apêndice C

Obtenção da equação (II.65).

Temos que (II.64) é dada por:

$$\omega + E_{\uparrow} - E_{\downarrow} - \sum_k \frac{v^2}{2} B_{kk} \frac{\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle}{\tilde{\Omega}_{kk}(\omega)} (\omega + E_{k\uparrow} - E_{k\downarrow}) = 0 \quad (C.1)$$

Mas $E_{\sigma} = E_0 \pm \mu_d H_0$, logo $E_{\uparrow} - E_{\downarrow} = -2\mu_d H_0 = -\omega_d^0$. De modo análogo $\omega_s^0 = \epsilon_{k\uparrow} - \epsilon_{k\downarrow}$. Por outro lado,

$$\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle = f(\epsilon_k - \mu_s H_0) - f(\epsilon_k + \mu_s H_0) \quad (C.2)$$

onde $f(x)$ são as funções de Fermi. Expandindo-as no entorno de $\mu_s H_0 \ll \epsilon_k$ obtemos

$$\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle \simeq 2\mu_s H_0 \delta(\epsilon_k - \epsilon_F) \quad (C.3)$$

Utilizando propriedades da função delta- δ teremos

$$\delta(\epsilon_k - \epsilon_F) = \frac{m}{k_F} [\delta(k - k_F) + \delta(k + k_F)] \quad (C.4)$$

de modo que no limite $\sum_k \rightarrow \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3k$, teremos que

$$\sum_k \frac{V^2}{2} B_{kk} \frac{\langle n_{k\uparrow} \rangle - \langle n_{k\downarrow} \rangle}{\tilde{\Omega}_{kk}(\omega)} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{2V^2 \mu_s H_0}{\tilde{\Omega}_{k_F k_F}(\omega)} \rho_s \left[(\epsilon_F - E - U)^{-1} - (\epsilon_F - E)^{-1} \right] \quad (C.5)$$

Resta-nos obter $\tilde{\Omega}_{k_F k_F}(\omega)$ que é dado por:

$$\tilde{\Omega}_{k_F k_F}(\omega) = \omega + \omega_s^0 - \frac{V^2}{2} B_{k_F k_F} \sum_j (\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle) \quad (C.6)$$

Desde que $M_d = \chi_d H_0 = \mu_d (\langle n_{j\uparrow} \rangle - \langle n_{j\downarrow} \rangle)$, resulta que o último termo de (C.6) será,

$$\omega_s^0 V^2 \rho_s \left[(\epsilon_F - E - U)^{-1} - (\epsilon_F - E)^{-1} \right] \chi_d \quad (C.7)$$

onde tornamos $\mu_s = \mu_d$.

Observando que $A(xy) = \Pi xy(I-x)^{-1}$, onde x e y são os parâmetros de Anderson usados em (II,65) é exatamente igual a

$$A(xy) = -V^2 \rho_s \left[(\epsilon_F - E - U)^{-1} - (\epsilon_F - E)^{-1} \right] \quad (C.8)$$

obtemos finalmente a equação (II.65), se substituirmos (C.5) a
(C.8) em (C.1).